

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



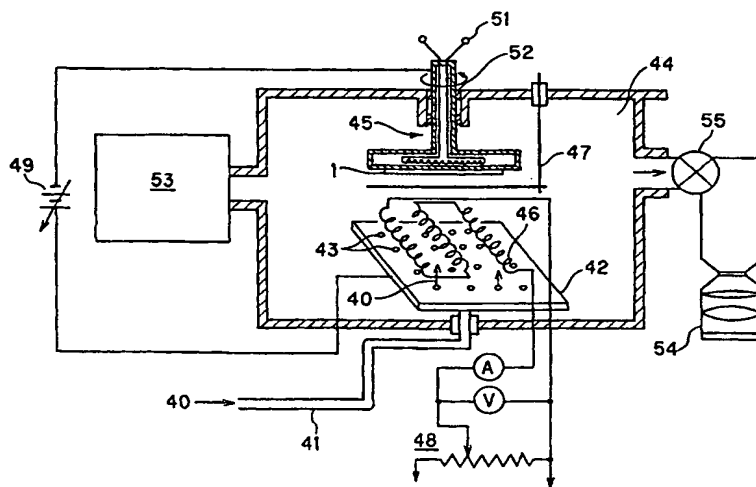
PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類7 H01L 21/205, C23C 16/44</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/44033</p> <p>(43) 国際公開日 2000年7月27日(27.07.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP00/00328</p> <p>(22) 国際出願日 2000年1月24日(24.01.00)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平11/13843 1999年1月22日(22.01.99) JP 特願平11/151466 1999年5月31日(31.05.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ソニー株式会社(SONY CORPORATION)[JP/JP] 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ) 山中英雄(YAMANAKA, Hideo)[JP/JP] 貝瀬喜久夫(KAISE, Kikuo)[JP/JP] 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 小池 晃, 外(KOIKE, Akira et al.) 〒105-0001 東京都港区虎ノ門二丁目6番4号 第11森ビル Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 JP, KR, US</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>

(54)Title: METHOD AND APPARATUS FOR FILM DEPOSITION

(54)発明の名称 成膜方法及び成膜装置



(57) Abstract

Reactive gases, such as hydrogen-base carrier gas and silane gas, are brought into contact with a heated catalyst such as tungsten. The resulting reactive seed is subjected to an electric field created by either a DC voltage below the glow voltage or the DC voltage on which an AC or RF voltage is superposed. As a result, the seed is given kinetic energy, and high-quality film such as polysilicon film is formed on a substrate by vapor phase deposition.

(57)要約

水素系キャリアガスとシランガスなどの反応ガスを加熱されたタングステンなどの触媒体に接触させ、これによって生成した反応種にグロー放電開始電圧以下のDC電圧又はこれにAC電圧又はRF電圧を重ねた電圧を印加し、DC又はAC/DC電界又はRF/DC電界を作用させて運動エネルギーを与え、基板上に多結晶シリコンなどの膜を気相成長させることにより高品質膜を得る。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサオ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノールウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

## 明細書

### 成膜方法及び成膜装置

### 技術分野

本発明は、多結晶シリコンなどの所定の膜を気相成長させる成膜方法及びその成膜装置に関する。

### 背景技術

従来、基板上に形成した多結晶シリコン層をソース、ドレイン及びチャンネル領域に用いたMOSFET (Metal-Insulator-semiconductor field effect transistor)である例えばMISFET (薄膜トランジスタ)を製造する際、多結晶シリコン層の化学的気相成長法 (CVD: Chemical vapor deposition) が用いられている。

この種の多結晶シリコン層などを通常のCVDにより成膜する場合、気相中で原料ガスの分解で生成された反応種が基板に到達し、基板上で反応を起こすことにより、膜生成が行なわれ、あるいは基板表面のごく近くの領域で反応し、基板上に堆積する。膜生成が行なわれ、あるいは膜がエピタキシャル成長するためには、反応種が基板表面で泳動 (マイグレーション) することが必要である。

CVD法として知られているプラズマCVD法では、このマイグレーション又は堆積種の運動エネルギーをコントロールするため、高周波電界の作用下、プラズマポテンシャル制御を利用したり、又

は低周波バイアス電界を印加する２周波法を用いている。また、イオンクラスタービーム（ＩＣＢ）法では、加速電圧をコントロールしている。

これらの成膜方法は、以下に述べるような問題点を有している。

まず、プラズマＣＶＤ法の場合は、プラズマを使用することから、次の如き欠点を有している。

（１）プラズマ電界の不均一性、ゆらぎ、プラズマ誘起電荷等に電界不均一性が生じ、これらによってトランジスタへのダメージ、ショートなど（ゲート酸化膜などのチャージアップ又は放電破壊、配線間の放電など）が発生することがある。この現象は、特に、プラズマのオン／オフ時に発生し易い傾向にある。

（２）プラズマからの発光による紫外線損傷の可能性がある。

（３）大面積でのプラズマ放電が難しく、定在波の発生もあり、均一性が得にくい。

（４）装置が複雑で高価であり、メンテナンスが繁雑である。

また、ＩＣＢ法も、加速電極の開口を通してクラスターイオンを基板上へ導いて衝突させるため、均一性が得られ難く、大面積の成膜すなわち大型基板への成膜も困難である。

一方、特開昭６３－４０３１４号公報に示された触媒ＣＶＤ法は、ガラス基板のような絶縁基板上に、多結晶シリコン、窒化シリコン膜等を低温で形成し得る優れたＣＶＤ法として注目されている。

触媒ＣＶＤ法によれば、例えばシランガスを加熱された金属触媒体と接触させて触媒的に分解し、高エネルギーをもつ反応種、例えばラジカルなシリコン分子又は分子の集団、及びシリコン原子又は原子の集団とラジカル水素イオンを形成し、これを基板上に接触反

応させて堆積させるので、通常の熱CVD法における堆積可能温度より低い低温の領域で、しかもプラズマを用いることなしにシリコン膜を大面積に堆積させることができる。

このような触媒CVD法は、基板温度、触媒体温度、ガス圧あるいは反応ガス流量等の比較的少数のパラメーターで成膜をコントロールしている。これは、簡便な方法であることの証明であるが、特に堆積種の運動量を気体分子運動論でしかコントロールし得ない。すなわち、マイグレーション又は堆積種の運動エネルギーは、真空中の熱エネルギーのみである。また、もっぱら熱エネルギーに依存しているために、低温化する上で制約があり、耐熱性が低い例えばプラスチックフィルム基板の使用が難しく、基板材質の選択の自由度にも限度がある。しかも、堆積種の運動量のコントロールが不十分であるために、特にアスペクト比の大きいビアホール（配線間の接続用の貫通孔）に対する接続用金属の埋め込みや、段差上のステップカバレッジが不十分となりやすい。

#### 発明の開示

本発明の目的は、上述した触媒CVD法の特長を生かしながら、反応種（堆積種又はその前駆体及び高エネルギーのシリコンイオン及びラジカル水素イオンなどのラジカルイオンの運動エネルギーをコントロールして、基板にダメージを与えることなしに生成膜の基板との密着性向上、生成膜密度の向上、生成速度の向上、生成膜平滑性の向上、ビアホールなどへの埋め込み性とステップカバレッジの向上、基板温度の更なる低温化、生成膜のストレスコントロール

等を可能とし、高品質膜を形成できる成膜方法と、この方法に用いる成膜装置を提供することにある。

上述のような目的を達成するために提案される本発明に係る成膜方法は、反応ガスを加熱された触媒体に接触させ、これによって生成した反応種にグロー放電開始電圧以下の電界を作用させて運動エネルギーを与え、基体上に所定の膜を気相成長させるものである。

また、本発明は、反応ガス供給手段と、触媒体と、この触媒体の加熱手段と、グロー放電開始電圧以下の電界を印加する電界印加手段と、成膜されるべき基体を支持するサセプタとを有する成膜装置も提供するものである。

本発明の成膜方法及びその装置は、従来の触媒CVD法の如く反応ガスを加熱された触媒体に接触させ、これによって生成した堆積種又はその前駆体及びラジカルイオンを基体上に堆積させる際、グロー放電開始電圧以下、すなわち、パッシェンの法則によるプラズマ発生電圧以下の電界を作用させて運動エネルギーを与えているので、次に示すような利点を有する。

(1) 堆積種又はその前駆体及びラジカルイオンに対し、触媒体の触媒作用とその熱エネルギーに加えて上記電圧による指向性の加速電界を与えるため、運動エネルギーが大きくなって基体上に効率良く導けると共に、基体上での泳動及び生成過程の膜中での拡散が十分となる。従って、従来の触媒CVD法に比べて、触媒体で生成された反応種の運動エネルギーを電界で独立してコントロールできるため、生成膜の基体との密着性向上、生成膜密度の向上、生成膜均一性又は平滑性の向上、ビアホールなどへの埋め込み性とステップカバレッジの向上、基体温度の更なる低温化、生成膜のストレス



コントロール等が可能となり、バルクに近い物性のシリコン膜や金属膜などの高品質な生成膜が得られる。

(2) プラズマの発生がないので、プラズマによるダメージがなく、低ストレスの生成膜が得られる。

(3) 触媒体で生成された反応種を電界で独立してコントロールし、効率良く基体上に堆積できるので、反応ガスの利用効率が高く、生成速度を早め、コストダウンを図れる。

(4) プラズマCVD法に比べ、はるかにシンプルで安価な装置が実現する。この場合、減圧下又は常圧下で操作を行なえるが、減圧タイプよりも常圧タイプの方がよりシンプルで安価な装置が実現する。

(5) 常圧タイプでも上記の電界を加えるので、密度、均一性、密着性の良い高品質膜が得られる。この場合も、減圧タイプよりも常圧タイプの方がスループットが大であり、生産性が高く、コストダウンが可能である。

(6) 基体温度を低温化しても反応種の運動エネルギーが大きいために、目的とする良質の膜が得られることから、基体温度を更に低温化でき、ガラス基板、耐熱性樹脂基板などの大型で安価な絶縁基板を使用できコストダウンが可能となる。

本発明の更に他の目的、本発明によって得られる具体的な利点は、以下に説明される実施例の説明から一層明らかにされるであろう。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の第1の実施例のDCバイアス触媒CVD装置の

概略断面図である。

図 2 は、触媒 C V D 装置の C V D 時の概略断面図である。

図 3 は、触媒 C V D 装置のより詳細な概略断面図である。

図 4 は、触媒 C V D 装置のクリーニング時の概略断面図である。

図 5 A 乃至図 5 K は、触媒 C V D 装置を用いた M O S T F T の製造プロセスを工程順に示す断面図である。

図 6 A 乃至図 6 I は、触媒 C V D 装置を用いた L C D の製造プロセスを工程順に示す断面図である。

図 7 は、本発明の第 2 の実施例による D C バイアス触媒 C V D 装置の要部の概略断面図である。

図 8 は、本発明の第 3 の実施例による D C バイアス触媒 C V D 装置の要部の概略断面図である。

図 9 は、本発明の第 4 の実施例による D C バイアス触媒 C V D 装置の要部の概略断面図である。

図 1 0 は、本発明の第 5 の実施例による D C バイアス触媒 C V D 装置に用いる加速電極の概略斜視図である。

図 1 1 は、本発明の第 5 の実施例による D C バイアス触媒 C V D 装置に用いる加速電極の他の例を示す概略斜視図である。

図 1 2 は、本発明の第 6 の実施例による D C バイアス触媒 C V D 装置の要部の概略断面図である。

図 1 3 は、本発明の第 7 の実施例による D C バイアス触媒 C V D 装置の要部の概略断面図である。

図 1 4 は、他の D C バイアス触媒 C V D 装置の要部の概略断面図である。

図 1 5 は、他の D C バイアス触媒 C V D 装置の概略断面図である。

図 1 6 は、他の D C バイアス触媒 C V D 装置の概略断面図である。

図 1 7 は、更に他の D C バイアス触媒 C V D 装置の要部の概略平面図である。

図 1 8 は、本発明の第 9 の実施例による R F / D C バイアス触媒 C V D 装置の概略断面図である。

図 1 9 は、触媒 C V D 装置の C V D 時の概略断面図である。

図 2 0 は、本発明の第 1 0 の実施例による R F / D C バイアス触媒 C V D 装置の要部の概略断面図である。

図 2 1 は、本発明の第 1 1 の実施例による R F / D C バイアス触媒 C V D 装置の要部の概略断面図である。

図 2 2 は、本発明の第 1 2 の実施例による A C / D C バイアス触媒 C V D 装置の概略断面図である。

図 2 3 は、本発明の第 1 3 の実施例による D C 、 R F / D C 又は A C / D C バイアス触媒 C V D における各種原料ガスと生成膜との組み合わせを示す図である。

図 2 4 A 及び図 2 4 B は、本発明によるバイアス触媒 C V D 時の電圧の印加方法を種々示す概略図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係る成膜方法及びこの方法に用いる成膜装置を図面を参照して説明する。

本発明では、前述した電界として、グロー放電開始電圧以下の直流電圧、すなわち、パッシェンの法則により決まるプラズマ発生電圧以下、例えば 1 k V 以下、数 1 0 V 以上を印加し、前述した反応

種を基体の側へ指向させることが望ましい。

そして、電界として、グロー放電開始電圧以下であって直流電圧（DC）に交流電圧を重畳させた電圧、すなわち、パッシェンの法則により決まるプラズマ発生電圧以下、例えば1 kV以下、数10 V以上を印加すると、直流電圧に重畳させた交流電圧により微妙な電界変化での運動エネルギーを反応種に与えることができるため、上記した作用効果に加えて、凹凸段差や高アスペクト比のビアホールなどを有する複雑な形状を有する基体表面にステップカバレッジが良く、均一で密着性及び密度の高い膜を形成できる。これと同様の利点は、前記電界を形成する電圧（但し、その絶対値はグロー放電開始電圧以下である。）として、高周波交流電圧のみ、又は低周波交流電圧のみ、あるいは低周波交流電圧に高周波交流電圧を重畳させた電圧を印加するときにも得られる。

上述の場合、前記交流電圧を高周波電圧（RF、VHF、UHF、マイクロ波）及び／又は低周波電圧（AC）としてよいが、高周波電圧の周波数を1 MHz～10 GHz、低周波電圧の周波数を1 MHz未満とするのが好ましい。

電界印加は、電極に正極電位、サセプタ（基板）に負極（又はアース）電位を印加する方法、又は電極にアース電位、サセプタ（基板）に負極電位を印加する方法のいずれでもよい。これは、装置構造、電源の種類、バイアス効果等に応じて決めればよい。

本発明の成膜方法及び成膜装置は、基体又はサセプタと電界印加用の電極との間に触媒体を設置することができる。この場合、反応ガスを導出するガス供給口を電極に形成するのがよい。

また、基体又はサセプタと反応ガス供給手段との間に触媒体と電

界印加用の電極とを設置してよい。この電極は高耐熱性材料、例えば触媒体と同じか、又はそれ以上の融点をもつ材料で形成されるのが望ましい（以下、同様）。

触媒体又は電界印加用の電極はコイル状、ワイヤー状、メッシュ状又は多孔板状に形成してよく、またガス流に沿って複数個又は複数枚配設してよい。これによってガス流を効果的に形成しつつ、触媒体とガスとの接触面積を増大させ、触媒反応を十分に生ぜしめることができる。ガス流に沿って複数個又は複数枚配設する場合は、互いに同じ材質又は互いに異なる材質の触媒体又は電極としてもよい。また、複数個又は複数枚配設した触媒体のそれぞれに互いに異なる電界、例えばDCとAC/DC、DCとRF/DC、AC/DCとRF/DCを印加し独立してコントロールしてもよい。

また、成膜時又は成膜中に前記触媒体の触媒作用で反応ガス中にイオンが発生し、これにより基体がチャージアップして膜又はデバイスの性能を劣化させることがある。これを防止するために、前記反応種に荷電粒子（電子ビーム又はプロトンなど、特に電子ビーム）を照射してイオンを中和することが望ましい。すなわち、サセプタの近傍に荷電粒子照射手段が設置されているのがよい。

そして、所定の膜の気相成長後に、基体を成膜室外に取り出し、所定の電極間、例えば前記のサセプタと対向電極との間に電圧を印加してプラズマ放電を生じさせ、これによって成膜室内をクリーニングすること（反応ガスは $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{NF}_3$ など）によって、気相成長時に成膜室内の内壁面や各構成部材に付着した異物をエッチング除去することができる。これは、気相成長を行なう成膜装置をそのまま用いて実現することができるので、成膜

室外へ構成部材を取り出してクリーニングする必要がある。また、触媒体も同時にクリーニングできるが、成膜室外へ取り出して別途クリーニングしてもよい。

本発明に係る触媒 C V D 法による上述の気相成長は、具体的には、触媒体を 800～2000℃の範囲であってその融点未満の温度に加熱、例えば触媒体に通電してそれ自体の抵抗加熱によって加熱し、この加熱された触媒体により反応ガスの少なくとも一部を触媒反応又は熱分解反応させて生成した反応種を原料種として、室温～550℃に加熱した基板上に熱 C V D 法によって薄膜を堆積させるものである。

ここで、触媒体の加熱温度が 800℃未満であると、反応ガスの触媒反応又は熱分解反応が不十分となって堆積速度が低下し易く、また 2000℃を超えると触媒体の構成材料が堆積膜中に混入して膜の電気的特性を阻害し、膜質低下を生じ、また、触媒体の融点以上の加熱は、その形態安定性が失われるので、回避するのがよい。触媒体の加熱温度は、その構成材料の融点未満であって 1100～1800℃であるのが好ましい。

また、基板温度は、室温～550℃が好ましく、より好ましくは 200～300℃とすれば効率的で高品質の成膜を行なえる。基板温度が 550℃を超えると、安価なほうけい酸ガラス、アルミノけい酸ガラスが使用できなくなり、集積回路用のパッシベーション膜を成膜するときには、熱の影響によって不純物のドーピング濃度分布が変化し易くなる。

通常の熱 C V D 法でポリシリコン膜を形成する場合には、基板温度を約 600～900℃とする必要があるが、本発明に係る成膜方

法では、プラズマや光励起を必要とせずに、上記のような低温での熱CVDが可能となることが極めて有利である。本発明における触媒CVD時の基板温度が上述したように低いため、基板、例えばガラス基板として、歪点が470～670℃と低いほうけい酸ガラスやアルミノけい酸ガラス等のガラスを用いることができる。これは、安価で、薄板化が容易であり、大型化(1 m<sup>2</sup>以上)が可能であり、また長尺ロール化されたガラス板を作製できる。例えば、長尺ロール化ガラス板上に、上述した手法を用いて、薄膜を連続して又は非連続に作製することができる。

本発明に係る気相成長に使用する原料ガス(これは反応ガスの成分である。)は、下記の(a)～(p)のいずれかであってよい。

(a) 水素化ケイ素又はその誘導体

(b) 水素化ケイ素又はその誘導体と、水素、酸素、窒素、ゲルマニウム、炭素、スズ又は鉛を含有するガスとの混合物

(c) 水素化ケイ素又はその誘導体と、周期表第3族又は第5族元素からなる不純物を含有するガスとの混合物

(d) 水素化ケイ素又はその誘導体と、水素、酸素、窒素、ゲルマニウム、炭素、スズ又は鉛を含有するガスと、周期表第3族又は第5族元素からなる不純物を含有するガスとの混合物

(e) アルミニウム化合物ガス

(f) アルミニウム化合物ガスと、水素又は酸素を含有するガスとの混合物

(g) インジウム化合物ガス

(h) インジウム化合物ガスと、酸素を含有するガスとの混合物

(i) 高融点金属のフッ化物ガス、塩化物ガス又は有機化合物ガ

ス

(j) 高融点金属のフッ化物ガス、塩化物ガス又は有機化合物ガスと、水素化ケイ素又はその誘導体との混合物

(k) チタンの塩化物と、窒素及び／又は酸素を含有するガスとの混合物

(l) 銅化合物ガス

(m) アルミニウム化合物ガスと、水素又は水素化合物ガスと、水素化ケイ素又はその誘導体及び／又は銅化合物ガスとの混合物

(n) 炭化水素又はその誘導体

(o) 炭化水素又はその誘導体と水素ガスとの混合物

(p) 有機金属錯体、アルコキサイド

上述の如き原料ガスを使用することによって、多結晶シリコン、単結晶シリコン、アモルファスシリコン、微結晶シリコン、ガリウムヒ素、ガリウムリン、ガリウムインジウムリン、ガリウムナイトライドなどの化合物半導体、炭化ケイ素、シリコンゲルマニウム等の半導体薄膜、ダイヤモンド薄膜、n型又はp型キャリア不純物含有ダイヤモンド薄膜、ダイヤモンドライクカーボン薄膜、酸化シリコン、リンシリケートガラス（PSG）、ボロンシリケートガラス（BSG）、ボロンリンシリケートガラス（BPSG）等の不純物含有の酸化シリコン、窒化シリコン、酸窒化シリコン、酸化チタン、酸化タンタル、酸化アルミニウム等の絶縁性薄膜、酸化インジウム、酸化インジウムスズ、酸化パラジウム等の酸化性薄膜、タングステン、モリブデン、チタン、ジルコニウム等の高融点金属、導電性窒化金属、銅、アルミニウム、アルミニウムーシリコン合金、アルミニウムーシリコンー銅合金、アルミニウムー銅合



金等の金属薄膜、BST等の高誘電率薄膜、PZT、LPZT、SBT、BIT等の強誘電体からなる薄膜及びチューブ状炭素多面体（カーボンナノチューブ）を気相成長させることができる。

また、タングステン、トリア含有タングステン、モリブデン、白金、パラジウム、バナジウム、シリコン、チタン、アルミナ、金属を付着したセラミックス及び炭化ケイ素からなる群より選ばれた少なくとも1種の材料によって触媒体を形成することができる。

そして、原料ガスを供給する前に、前記触媒体を水素系ガス雰囲気中で加熱処理することが望ましい。これは、原料ガスの供給前に触媒体を加熱すると、触媒体の構成材料が放出され、これが成膜された膜中に混入することがあるが、触媒体を水素系ガス雰囲気中で加熱することによってそのような混入を解消することができる。従って、成膜室内を水素系ガスで充たした状態で触媒体を加熱し、次いで水素系ガスをキャリアガスとして原料ガス（いわゆる反応ガス）を供給することがよい。

本発明は、シリコン半導体装置、シリコン半導体集積回路装置、シリコン—ゲルマニウム半導体装置、シリコン—ゲルマニウム半導体集積回路装置、化合物半導体装置、化合物半導体集積回路装置、高誘電性メモリー半導体装置、強誘電性メモリー半導体装置、炭化ケイ素半導体装置、炭化ケイ素半導体集積回路装置、液晶表示装置、エレクトロルミネセンス表示装置、プラズマディスプレイパネル（PDP）装置、フィールドエミッションディスプレイ（FED）装置、発光ポリマー表示装置、発光ダイオード表示装置、CCDエリア／リニアセンサ装置、MOSセンサ装置又は太陽電池装置用の薄膜を形成するのに好適である。

次に、本発明の具体的な実施例について更に詳細に説明する。

### 第 1 の実施例

本発明の第 1 の実施例を図 1 乃至図 10 を参照して説明する。

#### < DC バイアス触媒 CVD 法とその装置 >

本実施例では、触媒 CVD 法に基づいて、水素系キャリアガスとシランガス等の原料ガスとからなる反応ガスを加熱されたタングステン等の触媒体に接触させ、これによって生成したラジカルな堆積種又はその前駆体及びラジカル水素イオンにグロー放電開始電圧以下の電界を作用させて運動エネルギーを与え、基板上に多結晶シリコン等の所定の膜を気相成長させるに際し、基板と対向電極との間にグロー放電開始電圧以下の直流電圧、すなわちパッシェンの法則で決まる直流電圧、例えば、1 kV 以下の電圧を印加し、ラジカルな堆積種又はその前駆体及びラジカル水素イオンを基板の側へ指向させる。以下、本実施例の CVD 法を DC バイアス触媒 CVD 法と称する。

この DC バイアス触媒 CVD 法は、図 1 乃至図 3 に示す如き成膜装置を用いて実施される。

この成膜装置（DC バイアス触媒 CVD 装置）は、図 1 に示すように、水素系キャリアガスと水素化ケイ素、例えばモノシラン等の原料ガス 40 及び必要に応じて  $B_2H_6$  や  $PH_3$  などのドーピングガスで構成される反応ガスは、供給導管 41 からシャワーヘッド 42 の供給口 43 を通して成膜室 44 へ導入する。成膜室 44 の内部には、図 2 に示すように、ガラス等の基板 1 を支持するためのサセプタ 45 と、耐熱性の良い、望ましくは触媒体 46 と同じかあるいはそれ以上の融点を有する材質のシャワーヘッド 42 と、コイル状のタン

グステン等の触媒体 4 6 と、更には開閉可能なシャッター 4 7 とがそれぞれ配されている。なお、サセプタ 4 5 と成膜室 4 4 との間には磁気シール 5 2 が施されている。また、成膜室 4 4 は、図 3 に示すように、前工程を行なう前室 5 3 に後続されターボ分子ポンプ 5 4 等でバルブ 5 5 を介して排気される。

そして、基板 1 は、図 3 に示すように、サセプタ 4 5 内のヒーター線 5 1 等の加熱手段で加熱され、触媒体 4 6 は例えば抵抗線として融点以下、特に  $800 \sim 2000^{\circ}\text{C}$ 、タングステンの場合は約  $1600 \sim 1700^{\circ}\text{C}$  に加熱されて活性化される。触媒体 4 6 の両端子は直流又は交流の触媒体電源 4 8 に接続され、この電源からの通電により所定温度に加熱される。また、シャワーヘッド 4 2 は加速電極として、導管 4 1 を介して可変の直流電源（ $1\text{ kV}$  以下、例えば  $500\text{ V}$ ）4 9 の正極側に接続され、負極側の基板 1 を支持したサセプタ 4 5 との間に  $1\text{ kV}$  以下の直流バイアス電圧が印加される。

この DC バイアス触媒 CVD 法を実施するには、成膜室 4 4 内の真空度を  $10^{-6} \sim 10^{-8}\text{ Torr}$  とし、例えば水素系キャリアガス  $100 \sim 200\text{ SCCM}$ （Standard cc per minute : 以下、同様）を供給して、触媒体を所定温度に加熱して活性化した後に、水素化ケイ素（例えばモノシラン）ガス  $1 \sim 20\text{ SCCM}$ （必要に応じて  $\text{B}_2\text{H}_6$  や、 $\text{PH}_3$  等のドーピングガスも適量含む。）からなる反応ガス 4 0 を供給導管 4 1 からシャワーヘッド 4 2 の供給口 4 3 を通して導入して、ガス圧を  $10^{-1} \sim 10^{-3}\text{ Torr}$ 、例えば  $10^{-2}\text{ Torr}$  とする。ここで、水素系キャリアガスは、水素、水素+アルゴン、水素+ヘリウム、水素+ネオン、水素+キセノン、水素+クリプトン等の、水素に不活性ガスを適量混合させたガスであればいず

れでもよい（以下、同様）。なお、原料ガスの種類によっては、必ずしも水素系キャリアガスは必要ではない。すなわち、水素系キャリアガスなしでシランのみの触媒反応でポリ Si を成膜する方法（Hot Wire法と称されている。）が知られており、この方法にも本発明が適用可能である。

反応ガス 40 の少なくとも一部は触媒体 46 と接触して触媒的に分解し、触媒分解反応又は熱分解反応によって、高エネルギーをもつシリコン等のイオン、ラジカル等の反応種の集団、すなわち、堆積種又はその前駆体及びラジカル水素イオンを形成する。こうして生成したイオン、ラジカル等の反応種 50 にグロー放電開始電圧（約 1 kV）以下、例えば 500 V の直流電源 49 による直流電界を作用させて運動エネルギーを与え、基板 1 の側へ指向させて、室温～550℃（例えば 200～300℃）に保持された基板 1 上に多結晶シリコン等の所定の膜を気相成長させる。

こうして、プラズマを発生することなく、反応種に対し、触媒体 46 の触媒作用とその熱エネルギーに直流電界による加速エネルギーを加えた指向性の運動エネルギーを与えるので、反応ガスを効率良く反応種に変えて、直流電界により基板 1 上に均一に熱 CVD で堆積することができる。この堆積種 56 は基板 1 上で泳動し、薄膜中で拡散するので、緻密でステップカバレッジの良い平坦かつ均一な薄膜を形成できる。

従って、本実施例の DC バイアス触媒 CVD は、従来の触媒 CVD のコントロールファクタである基板温度、触媒体温度、ガス圧（反応ガス流量）、原料ガス種類等に比べ、独立した任意の直流電界で薄膜生成をコントロールすることを追加するのが特徴である。

このため、生成膜の基板との密着性をはじめ、生成膜密度、生成膜均一性又は平滑性、ビアホールなどへの埋め込み性とステップカバレッジを向上させ、基板温度を一層低温化し、生成膜のストレスコントロール等が可能となり、高品質膜、例えばバルクに近い物性のシリコン膜や金属膜が得られる。しかも、触媒体 4 6 で生成された反応種を直流電界で独立してコントロールし、効率良く基板上に堆積できるので、反応ガスの利用効率が高く、生成速度を早め、生産性向上と反応ガス削減によるコストダウンを図ることができる。

また、基板温度を低温化しても堆積種の運動エネルギーが大きいために、目的とする良質の膜が得られることから、基板温度を上記のように更に低温化でき、ほうけい酸ガラス、アルミノけい酸ガラス等のガラス基板、ポリイミド等の耐熱性樹脂基板等の大型で安価な絶縁基板を使用でき、この点でもコストダウンが可能となる。しかも、上述した反応種の加速のための電極として、反応ガス供給用のシャワーヘッド 4 2 を兼用できるので構造が簡単となる。

また、プラズマの発生がないので、プラズマによるダメージがなく、低ストレスの生成膜が得られるとともにプラズマ C V D 法に比べ簡単で安価な装置を実現することができる。

この場合、減圧下（例えば  $10^{-3} \sim 10^{-2}$  Torr）又は常圧下で操作を行なえるが、減圧タイプよりも常圧タイプの方がよりシンプルで安価な装置が実現する。そして、常圧タイプでも上述の電界を加えるので、密度、均一性、密着性のよい高品質膜が得られる。この場合も、減圧タイプよりも常圧タイプの方がスループットが大であり、生産性が高くコストダウンが可能である。

減圧タイプの場合は、直流電圧はガス圧（反応ガス流量）や原料

ガス種類等によって左右されるが、いずれにしても、グロー放電開始電圧以下の任意の電圧に調整する必要がある。常圧タイプの場合は、放電はしないが、原料ガス及び反応種の流れが膜厚及び膜質に悪影響を及ぼさないように、基板上に排ガス流が接しないように排気を調整することが望ましい。

上述のCVDにおいて、触媒体46による副射熱のために、基板温度は上昇するが、上述したように必要に応じて基板加熱用ヒーター51を設置してよい。また、触媒体46はコイル状、これ以外にメッシュ、ワイヤー、多孔板状もよい、としているが、更にガス流方向に複数段、例えば2～3段として、ガスとの接触面積を増やすのがよい。なお、このCVDにおいて、基板1をサセプタ45の下面においてシャワーヘッド42の上方に配しているのもので、成膜室44内で生じたパーティクルが落下して基板1又はその上の膜に付着することがない。

更に、本実施例において、上述のDCバイアス触媒CVDを行なった後に、図4に示すように、基板1を成膜室44外に取り出し、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{NF}_3$ 等の反応ガス57を導入し（真空度は $10^{-2}$ ～数Torr）、基板1のサセプタ45と対向電極であるシャワーヘッド42との間に高周波電圧58又は直流電圧を印加してプラズマ放電を生じさせ、これによって成膜室44内をクリーニングすることができる。この場合のプラズマ発生電圧は1kV以上、特に数kV～数10kV、例えば10kVとする。

すなわち、気相成長時に成膜室44内の内壁面やサセプタ45、シャワーヘッド42、シャッター47、更には触媒体46等の各構成部材に付着した異物をエッチング除去することができる。これは、

気相成長を行なう成膜装置をそのまま用いて実現することができるので、成膜室 44 外へ構成部材を取り出してクリーニングする必要がある。なお、触媒体 46 も同時にクリーニングできる（但し、触媒体電源 48 は、オフとする。）が、成膜室 44 外へ取り出して別途クリーニングしてもよい。

#### <MOSTFTの製造>

次に、本実施例のDCバイアス触媒CVD法を用いたMOSTFTの製造例を示す。

上述した図 1～図 3 に示した成膜装置を用い、まず図 5 A に示すように、石英ガラス、結晶化ガラスなどの耐熱性絶縁基板 1（歪点約 800～1400℃、厚さ 50 ミクロン～数 mm）の一主面に、上述したDCバイアス触媒CVD法によって、多結晶シリコン膜 7 を数  $\mu\text{m}$ ～0.005  $\mu\text{m}$ 、例えば 0.1  $\mu\text{m}$  の厚みに成長させる。ここで、基板温度は室温～550℃、例えば 200～300℃、ガス圧は  $10^{-1}$ ～ $10^{-3}$  Torr、例えば  $10^{-2}$  Torr とする。

この場合、成膜室 44 内の真空度を  $10^{-6}$ ～ $10^{-8}$  Torr とし、例えば水素系キャリアガス 100～200 SCCM を供給して、触媒体を所定温度に加熱して活性化した後、水素化ケイ素（例えばモノシラン）ガス 1～20 SCCM（必要に応じて  $\text{B}_2\text{H}_6$  や、 $\text{PH}_3$  などのドーピングガスも適量含む。）からなる反応ガス 40 を供給導管 41 からシャワーヘッド 42 の供給口 43 を通して導入して、ガス圧を  $10^{-1}$ ～ $10^{-3}$  Torr、例えば  $10^{-2}$  Torr とする。この水素系キャリアガスは、水素、水素＋アルゴン、水素＋ネオン、水素＋ヘリウム、水素＋キセノン、水素＋クリプトン等のいずれでもよい。

基板 1 は、サセプタ 4 5 内のヒーター線 5 1 で室温～550℃、例えば200～300℃に加熱し、また触媒体 4 6 は水素系キャリアガス中において、例えば抵抗線として融点以下、特に800～2000℃、例えばタングステン線を約1650℃に加熱して活性化する。反応ガス 4 0 を加熱されたタングステン等の触媒体 4 6 に接触させ、シャッター 4 7 を開ける。

反応ガス 4 0 の少なくとも一部は触媒体 4 6 と接触して触媒的に分解し、触媒分解反応又は熱分解反応によって、高エネルギーをもつシリコンイオン、ラジカル水素イオンの集団、すなわち、ラジカルな堆積種又はその前駆体及びラジカル水素イオンを形成する。こうして、生成したイオン、ラジカル等の反応種 5 0 にグロー放電開始電圧以下、例えば500Vの直流電源 4 9 による直流電界を作用させて運動エネルギーを与え、基板 1 の側へ指向させて、室温～550℃、例えば200～300℃に保持された基板 1 上に多結晶シリコン膜 7 を気相成長させる。

こうして、厚さが例えば0.1μm程度の多結晶シリコン膜 7 を堆積させる。この堆積時間は成長させる層厚から求め、また成長終了後は原料ガス供給をストップさせ、触媒体を降温させた後に水素系キャリアガスをストップし、大気圧にもどして基板 1 を取り出す。この時、触媒体の酸化劣化を防止するために、触媒体を昇温、降温する間に、水素系キャリアガス雰囲気とすることが重要である。

次に、多結晶シリコン層 7 をチャンネル領域とするMOSトランジスタ（TFET）の作製を行なう。

すなわち、図 5 B に示すように、例えば、950℃で熱酸化処理又はヘリウムガス希釈の酸素ガス及びモノシランガス供給下での上



述した場合と同様のDCバイアス触媒CVD法によって多結晶シリコン膜7の表面に厚さ例えば350 Åのゲート酸化膜8を形成する。DCバイアス触媒CVD法でゲート酸化膜8を形成する場合、基板温度及び触媒体温度、直流バイアス電圧は上記したものと同様であるが、ヘリウムガス希釈酸素ガス流量は1～2 SCCM、モノシランガス流量は20 SCCM、水素系キャリアガスは150 SCCMとしてよい。

次いで、図5Cに示すように、NチャンネルMOSトランジスタ用のチャンネル領域の不純物濃度制御のために、PチャンネルMOSトランジスタ部をフォトレジスト9でマスクし、P型不純物イオン、例えばB<sup>+</sup>10を30 keVで $2.7 \times 10^{12} \text{ atoms/cm}^2$ のドーズ量で打込み、多結晶シリコン膜7の導電型をP型化した多結晶シリコン層11とする。

次いで、図5Dに示すように、PチャンネルMOSトランジスタ用のチャンネル領域の不純物濃度制御のために、今度はNチャンネルMOSトランジスタ部をフォトレジスト12でマスクし、N型不純物イオン、例えばP<sup>+</sup>13を例えば50 keVで $1 \times 10^{12} \text{ atoms/cm}^2$ のドーズ量で打込み、多結晶シリコン膜7のP型を補償した多結晶シリコン層14とする。

次いで、図5Eに示すように、ゲート電極材料としてのリンドーブド多結晶シリコン膜15を例えば2～20 SCCMのPH<sub>3</sub>及び20 SCCMのモノシランガスの供給下での上記と同様のDCバイアス触媒CVD法（基板温度200～300℃）によって厚さ例えば4000 Åに堆積させる。

次いで、図5Fに示すように、フォトレジスト16を所定パター

ンに形成し、これをマスクにして多結晶シリコン膜 15 をゲート電極形状にパターンニングし、更に、フォトレジスト 16 の除去後に図 5 G に示すように、例えば 900℃ で 60 分間、O<sub>2</sub> 中での酸化処理でゲート多結晶シリコン膜 15 の表面に酸化膜 17 を形成する。

次いで、図 5 H に示すように、P チャンネル MOS トランジスタ部をフォトレジスト 18 でマスクし、N 型不純物である As<sup>+</sup> イオン 19 を 80 keV で  $5 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$  のドーズ量でイオン注入し、950℃ で 5 分間、N<sub>2</sub> 中でのアニールによって N チャンネル MOS トランジスタの N<sup>+</sup> 型ソース領域 20 及びドレイン領域 21 をそれぞれ形成する。

次いで、図 5 I に示すように、N チャンネル MOS トランジスタ部をフォトレジスト 22 でマスクし、P 型不純物である例えば B<sup>+</sup> イオン 23 を例えば 30 keV で  $5 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$  のドーズ量でイオン注入し、950℃ で 5 分間、N<sub>2</sub> 中でのアニールによって P チャンネル MOS トランジスタの P<sup>+</sup> 型ソース領域 24 及びドレイン領域 25 をそれぞれ形成する。

次いで、図 5 J に示すように、全面に上述したと同様の DC バias 触媒 CVD 法によって、水素系キャリアガス 150 SCCM を共通として、1～2 SCCM のヘリウムガス希釈の O<sub>2</sub>、15～20 SCCM の SiH<sub>4</sub> 供給下で SiO<sub>2</sub> 膜 26 を例えば 200℃ で 500 Å の厚みに、50～60 SCCM の NH<sub>3</sub>、15～20 SCCM の SiH<sub>4</sub> 供給下で SiN 膜 27 を例えば 200℃ で 2000 Å の厚みに積層し、更に、1～20 SCCM の B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、1～20 SCCM の PH<sub>3</sub>、1～2 SCCM のヘリウム希釈の O<sub>2</sub>、15～20 SCCM の SiH<sub>4</sub> 供給下でボロン及びリンドーパドシリケートガラス (BP

SG)膜28をリフロー膜として例えば200℃で6000Åの厚みに形成し、このBPSG膜28を例えば900℃のN<sub>2</sub>中でリフローする。

次いで、図5Kに示すように、上述の絶縁膜の所定位置にコンタクト窓開けを行い、各コンタクトホールを含む全面にアルミニウムなどの電極材料をスパッタ法等で150℃で1μmの厚みに堆積し、これをパターニングして、PチャンネルMOSTFT及びNチャンネルMOSTFTのそれぞれのソース又はドレイン電極29(S又はD)とゲート取出し電極又は配線30(G)を形成し、トップゲート型の各MOSトランジスタを形成する。この時に、本発明のDCバイアス触媒CVD法により、アルミニウムを形成してもよい。

#### <LCDの製造>

次に、本実施例のDCバイアス触媒CVD法を用いた液晶表示装置(LCD)の製造例を示す。

図1～図3に示した成膜装置を用い、まず、図6A示すように、画素部及び周辺回路部において、石英ガラス、結晶化ガラスなどの耐熱性絶縁基板1(歪点約800～1400℃、厚さ50ミクロン～数mm)の一主面に、上述したDCバイアス触媒CVD法(基板温度は室温～550℃、例えば400℃、ガス圧は10<sup>-1</sup>～10<sup>-3</sup>Torr、例えば10<sup>-2</sup>Torrによって、多結晶シリコン膜67を数μm～0.005μm、例えば0.1μmの厚みに成長させる。

この場合、成膜室44内の真空度を10<sup>-6</sup>～10<sup>-8</sup>Torrとし、例えば水素系キャリアガス100～200SCCMを供給して、触媒体を所定温度に加熱して活性化した後、水素化ケイ素(例えばモノシラン)ガス1～20SCCM(必要に応じてB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>やPH<sub>3</sub>な

どのドーピングガスも適量含む。) からの反応ガス40を供給導管41からシャワーヘッド42の供給口43を通して導入して、ガス圧を $10^{-1} \sim 10^{-3}$  Torr、例えば $10^{-2}$  Torrとする。この水素系キャリアガスは、水素、水素+アルゴン、水素+ネオン、水素+ヘリウム、水素+キセノン、水素+クリプトン等のいずれでもよい。

基板1は、サセプタ45内のヒーター線51で室温 $\sim 550^{\circ}\text{C}$ 、例えば $200 \sim 300^{\circ}\text{C}$ に加熱し、また触媒体46は水素系キャリアガス中において例えば抵抗線として融点以下、特に $800 \sim 2000^{\circ}\text{C}$ 、例えばタングステン線を約 $1650^{\circ}\text{C}$ に加熱して活性化する。反応ガス40を加熱されたタングステン等の触媒体46に接触させシャッター47を開ける。

反応ガス40の少なくとも一部は触媒体46と接触して触媒的に分解し、触媒分解反応または熱分解反応によって、高エネルギーをもつシリコンイオン、ラジカルの反応種の集団、すなわち、ラジカルな堆積種又はその前駆体及びラジカル水素イオンを形成する。こうして、生成したイオン、ラジカル等の反応種50にグロー放電開始電圧以下、例えば500Vの直流電源49による直流電界を作用させて運動エネルギーを与え、基板1の側へ指向させて、室温 $\sim 550^{\circ}\text{C}$ 、例えば $200 \sim 300^{\circ}\text{C}$ に保持された基板1上に多結晶シリコン膜67を気相成長させる。

こうして、厚さが例えば $0.1 \mu\text{m}$ 程度の多結晶シリコン膜67を堆積させる。この堆積時間は成長させる層厚から求め、また成長終了後は原料ガス供給をストップさせ、触媒体を降温させた後に水素系キャリアガスをストップし、大気圧にもどして基板1を取り出

す。この時、触媒体の酸化劣化を防止するため、触媒体を昇温、降温する間に、水素系キャリアガス雰囲気とすることが重要である。

次いで、図 6 B に示すように、フォトリジストマスクを用いて多結晶シリコン膜 6 7 をパターンニングし、各部のトランジスタ活性層を形成する。

次いで、図 6 C に示すように、例えば  $950^{\circ}\text{C}$  で熱酸化処理又はヘリウム希釈酸素ガス及びモノシランガス供給下での上記と同様の DC バイアス触媒 CVD 法によって多結晶シリコン膜 6 7 の表面に厚さ例えば  $350\text{ \AA}$  のゲート酸化膜 6 8 を形成する。DC バイアス触媒 CVD 法でゲート酸化膜 6 8 を形成する場合、基板温度及び触媒体温度、直流バイアス電圧は上記したものと同様であるが、酸素ガス流量は  $1\sim 2\text{ SCCM}$ 、モノシランガス流量は  $15\sim 20\text{ SCCM}$ 、水素系キャリアガスは  $150\text{ SCCM}$  としてよい。

次いで、トランジスタ活性層 6 7 のチャンネル領域の不純物濃度制御のために前記と同様の  $\text{B}^{+}$  又は  $\text{P}^{+}$  等の所定の不純物のイオン注入を行なった後、図 6 D に示すように、ゲート電極材料として、例えばアルミニウムをスパッタリングで厚さ例えば  $4000\text{ \AA}$  に堆積させるか、あるいはリンドーブド多結晶シリコン膜を例えば水素系キャリアガス  $150\text{ SCCM}$ 、 $2\sim 20\text{ SCCM}$  の  $\text{PH}_3$  及び  $20\text{ SCCM}$  のモノシランガスの供給下での上記と同様の DC バイアス触媒 CVD 法（基板温度  $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ ）によって厚さ例えば  $4000\text{ \AA}$  に堆積させる。そして、フォトリジストマスクを用いて、ゲート電極材料層をゲート電極 7 5 の形状にパターンニングする。なお、フォトリジストマスクの除去後、例えば  $900^{\circ}\text{C}$  で 60 分間、 $\text{O}_2$  中での酸化処理でゲート多結晶シリコン膜 7 5 の表面に酸化膜を形

成してよい。

次に、図 6 E に示すように、P チャンネル MOS トランジスタ部をフォトレジスト 78 でマスクし、N 型不純物である例えば  $As^+$  又は  $P^+$  イオン 79 を例えば 80 keV で  $1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$  のドーズ量でイオン注入し、950℃で5分間、 $N_2$  中でのアニールによって、N チャンネル MOS トランジスタの  $N^+$  型ソース領域 80 及びドレイン領域 81 をそれぞれ形成する。

次いで、図 6 F に示すように、N チャンネル MOS トランジスタ部をフォトレジスト 82 でマスクし、P 型不純物である例えば  $B^+$  イオン 83 を例えば 30 keV で  $1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$  のドーズ量でイオン注入し、950℃で5分間、 $N_2$  中でのアニールによって、P チャンネル MOS トランジスタの  $P^+$  型ソース領域 84 及びドレイン領域 85 をそれぞれ形成する。

次いで、図 6 G に示すように、全面に上記したと同様の DC バias 触媒 CVD 法によって、水素系キャリアガス 150 SCCM を共通として、1~2 SCCM の He 希釈  $O_2$ 、15~20 SCCM の  $SiH_4$  供給下で  $SiO_2$  膜を例えば 200℃で 500 Å の厚みに、50~60 SCCM の  $NH_3$ 、15~20 SCCM の  $SiH_4$  供給下で  $SiN$  膜を例えば 200℃で 2000 Å の厚みに積層し、更に、1~20 SCCM の  $B_2H_6$ 、1~20 SCCM の  $PH_3$ 、1~2 SCCM の He 希釈  $O_2$ 、15~20 SCCM の  $SiH_4$  供給下でボロン及びリンドーブドシリケートガラス (BPSG) 膜をリフロー膜として例えば 200℃で 6000 Å の厚みに形成し、この BPSG 膜を例えば 900℃の  $N_2$  中でリフローする。これらの絶縁膜の積層によって層間絶縁膜 86 を形成する。なお、このような層間絶縁膜は、

上記とは別の方法、例えばプラズマCVD法等で形成してもよい。

次いで、図6Hに示すように、上記の絶縁膜86の所定位置にコンタクト窓開けを行い、各コンタクトホールを含む全面にアルミニウムなどの電極材料をスパッタ法等で150℃で1 $\mu$ mの厚みに堆積し、これをパターニングして、画素部のNチャンネルMOSTFTのソース電極87、周辺回路部のPチャンネルMOSTFT及びNチャンネルMOSTFTのソース電極88、90とドレイン電極89、91をそれぞれ形成する。なお、この時に、本発明のDCバイアス触媒CVD法によりアルミニウムを形成してもよい。

次いで、表面上にSiO<sub>2</sub>等の層間絶縁膜92をCVD法で形成した後、図6Iに示すように、画素部において層間絶縁膜92及び86にコンタクトホールを開け、例えばITO（Indium tin oxide：インジウム酸化物にスズをドーブした透明電極材料）を真空蒸着法等で全面に堆積させ、パターニングしてドレイン領域81に接続された透明画素電極93を形成する。こうして、透過型のLCDを作製することができる。なお、上記した工程は、反射型のLCDの製造にも同様に適用可能である。

## 第2の実施例

次に、本発明の第2の実施例を図7を参照して説明する。

本実施例は、上述した第1の実施例のDCバイアス触媒CVD法及びその装置を用い、更に図7に示すように基板1又はサセプタ45の近傍に荷電粒子又はイオン、具体的にはエレクトロンシャワー100を配設している。従って、上述した第1の実施例による作用効果に加えて、次の優れた作用効果が得られる。

上述した多結晶シリコン膜等の成膜時又は成膜中に触媒体46の

触媒作用で反応ガス中に高いエネルギーをもつラジカルな堆積種又はその前駆体とイオン等が発生し、これにより基板 1 がチャージアップして成膜ムラを生じ、膜又はデバイスの性能を劣化させることがあるが、例えば上記の電子シャワー 100 からイオン等に直流電界によって指向性と集中性を有する電子を照射することによって基板 1 上のチャージを中和し、そのチャージアップを十分に防止することができる。特に、基板 1 が絶縁物からなっていると、電荷を蓄積し易いため、電子シャワー 100 の使用は効果的である。

### 第 3 の実施例

次に、本発明の第 3 の実施例を図 8 を参照して説明する。

本実施例は、上述した第 1 の実施例の DC バイアス触媒 CVD 法及びその装置において、図 8 に示すように、反応種を加速するための電極を基板 1 と触媒体 46 との間に配されたメッシュ電極 101 としている。

すなわち、基板 1 と触媒体 46 との間に、ガス通過孔 101c を有する複数のメッシュ電極 101a と 101b とを配し、これらの間に 1 kV 以下の DC 電圧 49 を印加して、上述したと同様に、触媒体 46 による反応ガスの分解で生成した反応種に基板 1 の方向への運動エネルギーを付与している。従って、上述した第 1 の実施例と同様の作用効果に加えて、予め設計、加工した加速電極をメッシュ電極 101 として基板 1 と触媒体 46 との間の間隙内に容易に挿入でき、また、加速電極を加速効率を高める形状に予め加工した後に配設することができる。なお、メッシュ電極 101 とシャワーヘッド 42 は、共に耐熱性の良い、望ましくは触媒体 46 と同じかあ



るいはそれ以上の融点を有する材質から形成するのが望ましい。

#### 第4の実施例

次に、本発明の第4の実施例を図9を参照して説明する。

本実施例は、上述した第3の実施例と比べ、加速用の一方のメッシュ電極101aを触媒体46とシャワーヘッド42との間に、加速用の他方のメッシュ電極101bを基板1と触媒体46との間にそれぞれ配置している点が異なっている。

従って、本実施例では、メッシュ電極101aと101bとが触媒体46の両側に存在していることから、生成した反応種を基板1の方へより指向させ易い。メッシュ電極101a及び101bは、シャワーヘッド42と共に触媒体46と同じかあるいはそれ以上の融点を有する材質の高耐熱性材料で形成することが望ましい。

#### 第5の実施例

次に、本発明の第5の実施例を図10、図11を参照して説明する。

本実施例は、上述した加速電極101を、図10に示すように多孔板状、あるいは図11に示すようにメッシュ状とし、ガス流を妨げることなしに効率良く加速作用を発揮させている。このような形状は、触媒体46についても同様に適用できるものである。

#### 第6の実施例

次に、本発明の第6の実施例を図12を参照して説明する。

本実施例は、上述した第1の実施例のDCバイアス触媒CVD装置を常圧下で操作する場合において、排出ガス流が基板1上の膜に接触しないように、図12に示すように、サセプタ45に通気孔102を形成し、基板1の周辺域から排ガス103を上方へ導き、図

示しない排気口へと流動させている。

従って、常圧で操作しても、基板 1 上には汚染のない高品質の膜を成膜することができる。また、常圧タイプであることから、装置構成がシンプルとなり、スループットも向上する。

#### 第 7 の実施例

本発明の第 7 の実施例を図 1 3 乃至図 1 7 を参照して説明する。

上述した各実施例では、基板 1 をシャワーヘッド 4 2 の上方に配したが、本実施例では、図 1 3 に示すように、基板 1 をシャワーヘッド 4 2 の下方に配している点のみが異なり、他の構成や、操作方は同様である。従って、基本的には、上述した第 1 の実施例と同様の利点が得られる。

具体的な構成例としては、常圧タイプが挙げられ、まず図 1 4 に示すように、回転式のヒータ付きサセプタ 4 5 上に基板 1 を自転式の台 1 0 4 を介して複数枚配置し、サセプタ中心孔内に導管兼回転軸 1 0 5 を有する回転式のシャワーヘッド 4 2 から反応ガス 4 0 を供給し、触媒体 4 6（但し、電源は図示省略：以下、同様）による反応種を DC 電源 4 9 による DC 電界中で基板 1 上に成膜させる。排ガスはサセプタ 4 5 の周囲から下方へ導かれる。

この例の場合、複数の基板 1 及びシャワーヘッド 4 2 を回転させながら反応種を基板方向へ加速して成膜するため、量産性が良い上にガスの分布が一様となり成膜の均一性が向上する。

また、図 1 5 に示す例では、自転式のヒータ 1 0 6 付きサセプタ 4 5 が円錐形のバッファ 1 0 7 の周りで公転する自公転式とし、各サセプタ 4 5 上に基板 1 を固定し、円錐形のベルジャー 1 0 8 上のシャワーヘッド 4 2 から反応ガス 4 0 を供給し、触媒体 4 6 による

反応種を図 1 2 に示した如きメッシュ電極 1 0 1 に印加する D C 電圧によって加速し、基板 1 上に成膜させる。

この例の場合、円錐形のベルジャー内で複数の基板 1 を自公転させながら反応種を基板方向へ加速して成膜するため、量産性が良い上にガスの分布が一様となり成膜の均一性が一層向上する。

図 1 6 は、別の連続式常圧成膜装置の例を示し、搬送ベルト 1 0 9 上に基板 1 を配置し、シャワーヘッド 4 2 から反応ガス 4 0 を供給し、触媒体 4 6 による反応種を図 8 に示した如きメッシュ電極 1 0 1 に印加する D C 電圧によって加速し、基板 1 上に成膜させる。排ガス 1 0 3 は基板 1 の上方へ導くので、生成膜への汚染等の問題はない。

この例の場合、基板 1 を一方向へ搬送しながら反応種を基板方向へ加速し、且つ排ガスを上方へ排出しているので、成膜の量産性が良く、常圧タイプであってもクリーンな膜を形成し易い。

#### 第 8 の実施例

次に、本発明の第 8 の実施例を図 1 7 を参照して説明する。

本実施例の成膜装置は、例えば 5 個のチャンバを選択的に用い、順次成膜が可能であって、各種の膜を積層することによって全体の膜形成、例えば図 5 J に示した如き積層絶縁膜の形成を行なうものである。基板 1 はサセプタ 4 5 に真空吸着され、ロードステーションのロボット 1 1 0 によりロード部 1 1 1 に装着されてティスパージョンヘッド 1 1 2 により各チャンバーに順次送られ、この間に基板面が下方を向く図 1 の如きフェイスダウンの状態で成膜が行なわれる。但し、上述した触媒体 4 6 や加速電極は、図示を省略している。

この例の場合、積層膜の形成に有利であり、また基板 1 の熱源が上方にあるために対流効果が少なく、また基板 1 がフェイスダウンのためにパーティクルの付着も抑制できる。

以上の各例に示した常圧 CVD 装置は、エピタキシャル成長装置に比較してはるかに低温で成膜可能であり、腐食性ガスも使用しないため、チャンバ設計は容易である。

#### 第 9 の実施例

次に、本発明の第 9 の実施例を、図 18 及び図 19 を参照して説明する。

##### < RF / DC バイアス触媒 CVD 法とその装置 >

本実施例は、触媒 CVD 法に基づいて、水素系キャリアガスとシランガス等の原料ガスから成る反応ガスを加熱されたタングステン等の触媒体に接触させ、これによって生成したラジカルな堆積種又はその前駆体及びラジカル水素イオンにグロー放電開始電圧以下の電界を作用させて運動エネルギーを与え、絶縁基板上に多結晶シリコン等の所定の膜を気相成長させるに際し、基板と対向電極との間にグロー放電開始電圧以下であって直流電圧に高周波電圧を重畳させた電圧（パッシェンの法則で決まる電圧で、例えば 1 kV 以下の電圧）を印加し、前記ラジカルな堆積種又はその前駆体及びラジカル水素イオンを基板の側へ指向させるとともに、微妙な電界変化での運動エネルギーを与える。以下、本実施例の CVD 法を RF / DC バイアス触媒 CVD 法と称する。

この RF / DC バイアス触媒 CVD 法は、図 18 及び図 19 に示す如き成膜装置を用いて実施される。

この成膜装置、すなわち RF / DC バイアス触媒 CVD 装置によ

れば、図 1 ～図 3 で述べたと同様に、水素系キャリアガスと水素化ケイ素（例えばモノシラン）等の原料ガスから成る反応ガス 4 0（必要に応じて  $B_2H_6$  や  $PH_3$  などのドーピングガスも適量含む。）は供給導管 4 1 からシャワーヘッド 4 2 の供給口を通して成膜室 4 4 へ導入される。成膜室 4 4 の内部には、ガラス等の基板 1 を支持するためのサセプタ 4 5 と、耐熱性の良い、望ましくは触媒体 4 6 と同じか或いはそれ以上の融点を有する材質のシャワーヘッド 4 2 と、コイル状のタングステン等の触媒体 4 6 と、更には開閉可能なシャッター 4 7 とがそれぞれ配されている。なお、サセプタ 4 5 と成膜室 4 4 との間には磁気シールが施されている。また、成膜室 4 4 は前工程を行なう前室に後続され、ターボ分子ポンプ等でバルブを介して排気される。

そして、基板 1 はサセプタ 4 5 内のヒーター線等の加熱手段で室温～ $550^{\circ}C$ 、例えば  $200 \sim 300^{\circ}C$  に加熱され、また触媒体 4 6 は例えば水素系キャリアガス中に於いて、抵抗線として融点以下、特に  $800 \sim 2000^{\circ}C$ 、タングステンの場合は約  $1600 \sim 1700^{\circ}C$  に加熱されて活性化される。触媒体 4 6 の両端子は直流又は交流の触媒体電源 4 8 に接続され、この電源からの通電により所定温度に加熱される。また、シャワーヘッド 4 2 は加速電極として、導管 4 1 からローパス（高周波）フィルタ 1 1 3 を介して可変の直流電源（ $1\text{ kV}$  以下、例えば  $500\text{ V}$ ）4 9 の正極側に接続され、また整合回路 1 1 4 を介して高周波電源 1 1 5（ $100 \sim 200\text{ V}_{\text{P-P}}$  及び  $1 \sim 100\text{ MHz}$ 、例えば  $150\text{ V}_{\text{P-P}}$ 、 $13.56\text{ MHz}$ ）に接続され、基板 1 を支持するサセプタ 4 5 との間に  $1\text{ kV}$  以下の高周波電圧重畳の直流バイアス電圧が印加される。

このRF/DCバイアス触媒CVD法を実施するには、まず図18に示すように、成膜室44を $10^{-6} \sim 10^{-8}$  Torrとし、基板を $200 \sim 300^{\circ}\text{C}$ に昇温するとともに、水素系キャリアガスとシランガス等の原料ガスから成る反応ガス40をシャワーヘッド42の供給口から導入し、ガス圧を $10^{-2} \sim 10^{-3}$  Torr、例えば $10^{-2}$  Torrとすると同時に、 $800 \sim 2000^{\circ}\text{C}$ 、例えば約 $1650^{\circ}\text{C}$ に加熱されたタングステン等の触媒体46に接触させ、図19に示すようにシャッター47を開ける。

反応ガス40の少なくとも一部は触媒体46と接触して触媒的に分解し、触媒分解反応または熱分解反応によって、高エネルギーをもつシリコン等のイオン、ラジカル水素イオンからなる反応種の集団、すなわち、ラジカルな堆積種又はその前駆体及びラジカル水素イオンを形成する。こうして生成した反応種50にグロー放電開始電圧以下、例えば500Vの直流電源49の直流電圧に $100 \sim 200\text{V}_{\text{P-P}}$ 、 $13.56\text{MHz}$ の高周波電源115の高周波電圧が重畳されたRF/DCバイアス電界を作用させて微妙な電界変化での運動エネルギーを与え、基板1の側へ指向及び集中させるとともに、成膜時の泳動を活発にし、室温 $\sim 550^{\circ}\text{C}$ 、例えば $200 \sim 300^{\circ}\text{C}$ に保持された基板1上に多結晶シリコン等の所定の膜を気相成長させる。

こうして、プラズマを発生することなく、反応種に対し、触媒体46の触媒作用とその熱エネルギーに（直流＋高周波）電界による電界変化を伴う加速エネルギーを加えた指向性の運動エネルギーを与えるので、反応ガスを効率良く反応種に変えて、（直流＋高周波）電界により基板1上に均一に熱CVDで堆積することができる。

この堆積種 5 6 は基板 1 上で泳動し、薄膜中で拡散するので、超 L S I（大規模集積回路）などの凹凸段差や高アスペクト比のビアホール等を有する複雑な形状を有する基板表面に、緻密（高密度）でステップカバレッジの良い平坦かつ均一な多結晶シリコン等の半導体膜や、アルミニウム、銅等の金属膜、窒化シリコンなどの絶縁膜等の薄膜を密着性良く形成できる。

従って、本実施例による R F / D C バイアス触媒 C V D は、従来の触媒 C V D のコントロールファクタである基板温度、触媒体温度、ガス圧（反応ガス流量）、原料ガス種類等に比べ、独立した任意の（直流＋高周波）電界で薄膜生成をコントロールすることを追加するのが特長である。このため、生成膜の基板との密着性をはじめ、生成膜密度、生成膜均一性又は平滑性、ビアホールなどへの埋め込み性とステップカバレッジを向上させ、基板温度を一層低温化し、生成膜のストレスコントロール等が可能となり、高品質膜、例えばバルクに近い物性のシリコン膜や金属膜が得られる。しかも、触媒体 4 6 で生成された反応種を（直流＋高周波）電界で独立してコントロールし、効率良く基体上に堆積できるので、反応ガスの利用効率が高く、生成速度を早めて生産性向上と反応ガス削減によるコストダウンを図れる。

また、基板温度を低温化しても反応種の運動エネルギーが大きいために、目的とする良質の膜が得られることから、基板温度を上記のように更に低温化でき、ほうけい酸ガラス、アルミノけい酸ガラス等のガラス基板、ポリイミド等の耐熱性樹脂基板等の大型で安価な絶縁基板を使用でき、この点でもコストダウンが可能となる。しかも、上記した反応種の加速のための電極として、反応ガス供給用

のシャワーヘッド42を兼用できるので、構造が簡略となる。

また、プラズマの発生がないので、プラズマによるダメージがなく、低ストレスの生成膜が得られると共に、プラズマCVD法に比べはるかにシンプルで安価な装置が実現する。

この場合、減圧下、例えば $10^{-3} \sim 10^{-2}$  Torr 又は常圧下で操作を行なえるが、減圧タイプよりも常圧タイプの方がよりシンプルで安価な装置が実現する。そして、常圧タイプでも上記の電界を加えるので、密度、均一性、密着性のよい高品質膜が得られる。この場合も、減圧タイプよりも常圧タイプの方がスループットが大であり、生産性が高く、コストダウン可能である。

減圧タイプの場合は、（直流＋高周波）電圧はガス圧（反応ガス流量）や原料ガス種類等によって左右されるが、いずれにしても、グロー放電開始電圧以下の任意の電圧に調整する必要がある。常圧タイプの場合は、放電はしないが、反応ガス及び反応種の流れが膜厚及び膜質に悪影響を及ぼさないように、基板上に排ガス流が接しないように排気を調整することが望ましい。

上記のCVDにおいて、触媒体46による副射熱のために、基板温度は上昇するが、上記したように、必要に応じて基板加熱用ヒーター51を設置してよい。また、触媒体46はコイル状（これ以外にメッシュ、多孔板状もよい）としているが、更にガス流方向に複数段、例えば2～3段として、ガスとの接触面積を増やすのがよい。なお、このCVDにおいて、基板1をサセプタ45の下面においてシャワーヘッド42の上方に配しているので、成膜室44内で生じたパーティクルが落下して基板1又はその上の膜に付着することがない。



更に、本実施例において、上記のRF/DCバイアス触媒CVDを行なった後に、図4に示したと同様に、基板1を成膜室44外に取り出し、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{NF}_3$ 等の反応ガス57を導入し（真空度は $10^{-2}$ ～数Torr）、基板1のサセプタ45と対向電極であるシャワーヘッド42との間に高周波電圧58又は直流電圧を印加してプラズマ放電を生じさせ、これによって成膜室44内をクリーニングすることができる。この場合のプラズマ発生電圧は1kV以上、特に数kV～数10kV、例えば10kVとする。

なお、本実施例においても、上述した第1の実施例で述べたと同様に、DCバイアス触媒CVD法の代わりにRF/DCバイアス触媒CVD法を図5及び図6に示したMOSTFTの製造や液晶表示装置（LCD）の製造に適用することができる。

また、整合回路114の前位に図18及び図19に一点鎖線で示すようにスイッチ116を設け、これをオンすることにより上述したRF/DCバイアス触媒CVD法を実施することができる。また、スイッチ116をオフとすれば、直流電源49のみを作動させる上述の第1の実施例のDCバイアス触媒CVD法を実施することができる。

#### 第10の実施例

次に、本発明の第10の実施例を、図23を参照して説明する。

本実施例では、上述した第9の実施例のRF/DCバイアス触媒CVD法及びその装置において、図23に示すように、基板1又はサセプタ45の近傍に荷電粒子又はイオン、例えばエレクトロンシャワー100を配設している。従って、上述した第9の実施例による利点に加えて次のような利点を得られる。

すなわち、上述した多結晶シリコン膜等の成膜時又は成膜中に触媒体 4 6 の触媒作用で反応ガス及び反応種中にイオンが発生し、これにより基板 1 がチャージアップして成膜ムラを生じ、膜又はデバイスの性能を劣化させることがあるが、例えば上記エレクトロンシャワー 1 0 0 から照射される電子によって基板 1 上にチャージを中和し、そのチャージアップを十分に防止することができる。特に、基板 1 が絶縁物からなっていると、電荷を蓄積し易いため、エレクトロンシャワー 1 0 0 の使用は効果的である。

なお、上述の第 9 の実施例において、第 3 乃至第 6 の実施例で述べたと同様に、加速用のメッシュ電極 1 0 1 や通気孔 1 0 2 付きサセプタ 4 5 を設けると、同様の作用効果が得られる。

#### 第 1 1 の実施例

次に、本発明の第 1 1 の実施例を、図 2 1 を参照して説明する。

上述した各実施例では、基板 1 をシャワーヘッド 4 2 の上方に配したが、本実施例では、基板 1 をシャワーヘッド 4 2 の下方に配している点のみが異なり、他の構成や、操作方法は同様である。従って、基本的には、上述した第 9 の実施例と同様の作用効果が得られる。なお、図 2 1 中、1 0 1 はメッシュ電極であり、このメッシュ電極又はシャワーヘッド 4 2 と基板 1 との間に高周波電圧重畳の直流電圧が印加される。

具体的な構成例としては、常圧タイプが挙げられ、図 1 4 乃至図 1 7 に示した如き構成の成膜装置に適用してよい。

#### 第 1 2 の実施例

次に、本発明の第 1 2 の実施例を、図 2 2 を参照して説明する。

< A C / D C バイアス触媒 C V D 法とその装置 >

本実施例では、触媒CVD法に基づいて、水素系キャリアガスとシランガス等の原料ガスから成る反応ガスを加熱されたタングステン等の触媒体に接触させ、これによって生成したラジカルな堆積種又はその前駆体及びラジカル水素イオンにグロー放電開始電圧以下の電界を作用させて運動エネルギーを与え、絶縁基板上に多結晶シリコン等の所定の膜を気相成長させるに際し、基板と対向電極との間にグロー放電開始電圧以下であって直流電圧に低周波電圧を重ねさせた電圧、パッシェンの法則で決まる電圧で、例えば1 kV以下の電圧を印加し、前記ラジカルな堆積種又はその前駆体及びラジカル水素イオンを基板の側へ指向させるとともに、電界変化での運動エネルギーを与える。以下、このCVD法をAC/DCバイアス触媒CVD法と称する。

このAC/DCバイアス触媒CVD法は、上述した第9の実施例において図22に示す如く高周波電源115に代えて低周波電源125を用い、他は同様の構成の成膜装置を用いて実施される。

すなわち、シャワーヘッド42は加速電極として、導管41を介して（上述のローパスフィルタ113は省略可）可変の直流電源（1 kV以下、例えば500 V）49の正極側に接続され、また整合回路114を介して低周波電源125（100～200 V<sub>P-P</sub>及び1 MHz以下、例えば150 V<sub>P-P</sub>、26 kHz）に接続され、サセプタ45に支持された基板1との間に1 kV以下の低周波電圧重畳の直流バイアス電圧が印加されるようになっている。

こうして、プラズマを発生することなく、反応種に対し、触媒体46の触媒作用とその熱エネルギーに（直流＋低周波）電圧による電界変化を伴う加速エネルギーを加えた指向性の運動エネルギーを

与えるので、反応ガスを効率良く反応種に変えて、（直流＋低周波）電界により基板 1 上に均一に熱 CVD で堆積することができる。この堆積種 56 は基板 1 上で泳動し、薄膜中で拡散するので、超 LSI（大規模集積回路）などの凹凸段差や高アスペクト比のビアホール等を有する複雑な形状を有する基板表面に、緻密（高密度）でステップカバレッジの良い平坦かつ均一な薄膜、例えば、多結晶シリコン等の半導体膜や、アルミニウム、銅等の金属膜、窒化シリコンなどの絶縁膜等を密着性良く形成できる。その他、上述した第 9 の実施例と同様の利点を得られる。

なお、本実施例において、上述の AC/DC バイアス触媒 CVD を行なった後に、図 4 に示したと同様に、基板 1 を成膜室 44 外に取り出し、 $CF_4$ 、 $C_2F_6$ 、 $SF_6$ 、 $H_2$ 、 $NF_3$ 等の反応ガス 57 を導入し（真空度は  $10^{-2}$  ～ 数 Torr）、基板 1 のサセプタ 45 と対向電極であるシャワーヘッド 42 との間に高周波電圧 58 又は直流電圧を印加してプラズマ放電を生じさせ、これによって成膜室 44 内をクリーニングすることができる。

なお、本実施例においても、上述した第 1 の実施例で述べたと同様に、DC バイアス触媒 CVD 法の代わりに AC/DC バイアス触媒 CVD 法を図 5 及び図 6 に示した MOS TFT の製造や液晶表示装置（LCD）の製造に適用することができる。

また、整合回路 114 の前位に、図 22 に示すように、一点鎖線で示すようにスイッチ 116 を設け、これをオンすることにより、上記の AC/DC バイアス触媒 CVD 法を実施することができる。また、スイッチ 116 をオフとすれば、直流電源 49 のみを作動させる上述の第 1 の実施例の DC バイアス触媒 CVD 法を実施するこ

とができる。

また、本実施例の如き AC/DC バイアス触媒 CVD 法に図 7、図 8、図 9 に示した実施例を適用し、電子ビームを照射して電荷を中和したり、メッシュ電極を加速電極として用いることができる。

### 第 13 の実施例

次に、本発明の第 13 の実施例を、図 23 を参照して説明する。

本実施例では、上述した各実施例において、使用する原料ガスを種々に変えて、対応する各種の薄膜を成膜するものである。ここでは、上述した DC バイアス、RF/DC バイアス、AC/DC バイアスのいずれの触媒 CVD 法も適用可能である。

以上に述べた本発明の実施例は、本発明の技術的思想に基づいて種々変形が可能である。

例えば、上述した成膜条件や装置構成、使用する原料ガスと成膜の種類などは様々に変更してよい。

使用する基板によっては、絶縁基板表面に、ドライエッチング等の手段で所定形状の段差を所定位置に形成し、この段差の底の角をシードとして、本発明の DC バイアス、AC/DC バイアス又は RF/DC バイアス等の電界印加下での触媒 CVD 法によって、単結晶シリコンの堆積、いわゆるグラフォエピタキシャル成長をより低温で行うことができる。また、基板表面に単結晶シリコンと格子整合の良い物質層、例えば結晶性サファイア層やスピネル構造体、例えばマグネシアスピネル ( $MgO \cdot Al_2O_3$ ) やフッ化カルシウム ( $CaF_2$ ) の層を形成しておけば、これをシードにして本発明の DC バイアス、AC/DC バイアス又は RF/DC バイアス等の電界印加下での触媒 CVD 法によって単結晶シリコンの堆積である

ヘテロエピタキシャル成長をより低温で行なうことができる。

このように低温での堆積が可能になるため、歪点の比較的低いガラス基板などの入手し易く、低コストで物性も良好な基板を用いることができ、基板の大型化が可能となる。また、結晶性サファイア層などは、様々な原子の拡散バリヤになるため、ガラス基板からの不純物の拡散を抑制することができる。このようなシリコン単結晶薄膜の電子移動度は、 $540\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 以上であって、シリコン基板並の大きな値が得られるため、高速で大電流密度のトランジスタをはじめ、高性能のダイオード、キャパシタ、抵抗等の半導体素子、あるいはこれらを集積した電子回路を耐熱性樹脂基板やガラス基板等の絶縁性基板の上に作成することができる。

また、上述したチャージアップ防止のためのエレクトロンシャワーに代えて、他の負電荷の粒子も照射でき、あるいはチャージアップの極性によってはプロトンなどの正電荷の粒子を照射してもよい。また、上述の第9及び第12の実施の形態においても、上述の第3～第8の実施例で述べた電界印加手段を採用することができる。

また、電界印加は、図24Aに示すように、加速電極に電源の正極側を、サセプタ（基板）に負極側又はアース電位を印加する方法、又は図24Bに示すように、加速電極をアース電位とし、サセプタ（基板）に負極側を印加する方法のいずれでもよい。電界印加は、高周波交流電圧のみ、又は低周波交流電圧のみ、又は低周波交流電圧に高周波交流電圧を重畳させた交流電圧で行ってもよい。但し、その交流電圧の絶対値はグロー放電開始電圧以下とする。あるいは、直流電圧に、高周波交流電圧と低周波交流電圧とを重畳させた電圧であってもよい。但し、この電圧の絶対値はグロー放電開始電圧以

下とする。なお、この電圧は成膜中に可変してもよい。また、電極とサセプタとの間に直流電圧などの電界を印加しその間に流れる電流を測定する手段を備えさせ、電流－電圧特性を表示するカーブとトレーサーを備えるようにして、成膜中に膜質を検知するようにしてもよい。また、この電界印加中の特性値における電流の値を電界印加用電源、熱触媒用電源又はガス供給系のマスフローコントローラー等にフィードバックするようにして常に一定の膜質が得られるようにしてもよい。

#### 産業上の利用可能性

本発明は、反応ガスを加熱された触媒体に接触させ、生成した反応種にグロー放電開始電圧以下の電界を作用させて指向性の運動エネルギーを与え、基体上に所定の膜を気相成長させているので、反応種に対し、触媒体の触媒作用とその熱エネルギーに加えて電圧による加速電界を与えるため、指向性の運動エネルギーが大きくなり、基体上に効率良く導くことができ、基体上での泳動及び生成過程の膜中での拡散が十分となり、生成膜の基体との密着性向上、生成膜密度の向上、生成膜均一性又は平滑性の向上、ビアホールなどへの埋め込み性とステップカバレッジの向上、基体温度の更なる低温化、生成膜のストレスコントロール等が可能となり、高品質膜を得ることができる。

## 請求の範囲

1. 反応ガスを加熱された触媒体に接触させ、この反応ガスの接触倍への接触により生成した反応種にグロー放電開始電圧以下の電界を作用させて運動エネルギーを与え、基体上に所定の膜を気相成長させる成膜方法。
2. グロー放電開始電圧以下の直流電圧を印加し、前記反応種を前記基体の側へ指向させる請求の範囲第1項記載の成膜方法。
3. グロー放電開始電圧以下であって直流電圧に交流電圧を重畳させた電圧を印加する請求の範囲第1項記載の成膜方法。
4. 前記交流電圧を高周波電圧及び／又は低周波電圧とする請求の範囲第3項記載の成膜方法。
5. 前記高周波電圧の周波数を1MHz～10GHz、前記低周波電圧の周波数を1MHz未満とする請求の範囲第4項記載の成膜方法。
6. 前記電界を形成する電圧（但し、その絶対値はグロー放電開始電圧以下である。）として、高周波交流電圧のみ又は低周波交流電圧のみ、あるいは低周波交流電圧に高周波交流電圧を重畳させた電圧を印加する請求の範囲第1項記載の成膜方法。
7. 前記高周波交流電圧の周波数を1MHz～10GHz、前記低周波交流電圧の周波数を1MHz未満とする請求の範囲第6項記載の成膜方法。
8. 前記基体と前記電界印加用の電極との間に前記触媒体を設置する請求の範囲第1項記載の成膜方法。
9. 前記反応ガスを導出するガス供給口を前記電極に形成する請求



の範囲第8項記載の成膜方法。

10. 前記基体と反応ガス供給手段との間に前記触媒体と前記電界印加用の電極とを設置する請求の範囲第1項記載の成膜方法。

11. 前記触媒体又は前記電界印加用の電極をコイル状、ワイヤー状、メッシュ状又は多孔板状に形成する請求の範囲第1項記載の成膜方法。

12. 前記反応種に帯電防止用の荷電粒子を照射する請求の範囲第1項記載の成膜方法。

13. 前記荷電粒子として電子ビーム又はプロトンを使用する請求の範囲第12項記載の成膜方法。

14. 前記所定の膜の気相成長後に、前記基体を成膜室外に取り出し、所定の電極間に電圧を印加してプラズマ放電を生じさせ、このプラズマ放電によって前記成膜室内をクリーニングする請求の範囲第1項記載の成膜方法。

15. 前記気相成長を減圧又は常圧下で行なう請求の範囲第1項記載の成膜方法。

16. 前記触媒体を800～2000℃の範囲であってその融点未満の温度に加熱し、この加熱された触媒体により前記反応ガスの少なくとも一部を触媒反応又は熱分解反応させて生成した前記反応種を原料種として、室温～550℃に加熱した基板上に熱CVD法によって薄膜を堆積させる請求の範囲第1項記載の成膜方法。

17. 前記触媒体をそれ自体の抵抗加熱によって加熱する請求の範囲第16項記載の成膜方法。

18. 原料ガスとして、下記の(a)～(p)のいずれか1を使用する請求の範囲第1項記載の成膜方法。

- (a) 水素化ケイ素又はその誘導体
- (b) 水素化ケイ素又はその誘導体と、水素、酸素、窒素、ゲルマニウム、炭素、スズ又は鉛を含有するガスとの混合物
- (c) 水素化ケイ素又はその誘導体と、周期表第3族又は第5族元素からなる不純物を含有するガスとの混合物
- (d) 水素化ケイ素又はその誘導体と、水素、酸素、窒素、ゲルマニウム、炭素、スズ又は鉛を含有するガスと、周期表第3族又は第5族元素からなる不純物を含有するガスとの混合物
- (e) アルミニウム化合物ガス
- (f) アルミニウム化合物ガスと、水素又は酸素を含有するガスとの混合物
- (g) インジウム化合物ガス
- (h) インジウム化合物ガスと、酸素を含有するガスとの混合物
- (i) 高融点金属のフッ化物ガス、塩化物ガス又は有機化合物ガス
- (j) 高融点金属のフッ化物ガス、塩化物ガス又は有機化合物ガスと、水素化ケイ素又はその誘導体との混合物
- (k) チタンの塩化物と、窒素及び／又は酸素を含有するガスとの混合物
- (l) 銅化合物ガス
- (m) アルミニウム化合物ガスと、水素又は水素化合物ガスと、水素化ケイ素又はその誘導体及び／又は銅化合物ガスとの混合物
- (n) 炭化水素又はその誘導体
- (o) 炭化水素又はその誘導体と水素ガスとの混合物
- (p) 有機金属錯体、アルコキサイド

19. 多結晶シリコン、単結晶シリコン、アモルファスシリコン、微結晶シリコン、ガリウムヒ素、ガリウムリン、ガリウムナイトライド、ガリウムインジウムリン等の化合物半導体、炭化ケイ素、シリコンゲルマニウム等の半導体薄膜、ダイヤモンド薄膜、n型又はp型キャリア不純物含有ダイヤモンド薄膜、ダイヤモンドライクカーボン薄膜、酸化シリコン、不純物含有の酸化シリコン、窒化シリコン、酸窒化シリコン、酸化タンタル、酸化アルミニウム、酸化チタン等の絶縁性薄膜、酸化インジウム、酸化インジウムスズ、酸化パラジウム等の酸化性薄膜、タングステン、モリブデン、タンタル、チタン、ジルコニウム等の高融点金属、導電性窒化金属、銅、アルミニウム、アルミニウムシリコン合金、アルミニウムシリコン銅合金、アルミニウム銅合金等の金属薄膜、BST等の高誘電率薄膜、PZT、LPZT、SBT、BIT等の強誘電体薄膜からなる薄膜、及びチューブ状炭素多面体を気相成長させる請求の範囲第18項記載の成膜方法。

20. タングステン、トリア含有タングステン、チタン、モリブデン、白金、パラジウム、バナジウム、シリコン、アルミナ、金属を付着したセラミックス、及び炭化ケイ素からなる群より選ばれた少なくとも1種の材料によって前記触媒体を形成する請求の範囲第1項記載の成膜方法。

21. 原料ガスを供給する前に、前記触媒体を水素系ガス雰囲気中で加熱処理する請求の範囲第1項記載の成膜方法。

22. シリコン半導体装置、シリコン半導体集積回路装置、シリコンゲルマニウム半導体装置、シリコンゲルマニウム半導体集積回路装置、化合物半導体装置、化合物半導体集積回路装置、炭化ケ

イ素半導体装置、炭化ケイ素半導体集積回路装置、高誘電性メモリー半導体装置、強誘電性メモリー半導体装置、液晶表示装置、エレクトロルミネセンス表示装置、プラズマディスプレイパネル（PDP）装置、フィールドエミッションディスプレイ（FED）装置、発光ポリマー表示装置、発光ダイオード表示装置、CCDエリア／リニアセンサ装置、MOSセンサ装置又は太陽電池装置用の薄膜を形成する請求の範囲第1項記載の成膜方法。

23. 反応ガス供給手段と、触媒体と、この触媒体の加熱手段と、グロー放電開始電圧以下の電界を印加する電界印加手段と、成膜されるべき基体を支持するサセプタとを有する成膜装置。

24. 前記電界印加手段が、グロー放電開始電圧以下の直流電圧を印加する電源を有している請求の範囲第23項記載の成膜装置。

25. 前記電界印加手段が、グロー放電開始電圧以下であって直流電圧に交流電圧を重畳させた電圧を印加する電源を有している請求の範囲第23項記載の成膜装置。

26. 前記交流電圧が高周波電圧及び／又は低周波電圧である請求の範囲第25項記載の成膜装置。

27. 前記高周波電圧の周波数が1MHz～10GHz、前記低周波電圧の周波数が1MHz未満である請求の範囲第26項記載の成膜装置。

28. 前記電界を形成する電圧（但し、その絶対値はグロー放電開始電圧以下である。）として、高周波交流電圧のみ又は低周波交流電圧のみあるいは低周波交流電圧に高周波交流電圧を重畳させた電圧が印加される請求の範囲第23項記載の成膜装置。

29. 前記高周波交流電圧の周波数が1MHz～10GHz、前記

低周波交流電圧の周波数が 1 MHz 未満である請求の範囲第 28 項記載の成膜装置。

30. 前記サセプタと前記電界印加用の電極との間に前記触媒体が設置される請求の範囲第 23 項記載の成膜装置。

31. 前記反応ガスを導出するガス供給口が前記電極に形成されている請求の範囲第 30 項記載の成膜装置。

32. 前記サセプタと前記反応ガス供給手段との間に前記触媒体と前記電界印加用の電極とが設置されている請求の範囲第 23 項記載の成膜装置。

33. 前記触媒体又は前記電界印加用の電極がコイル状、ワイヤー状、メッシュ状又は多孔板状に形成されている請求の範囲第 23 項記載の成膜装置。

34. 前記サセプタの近傍に荷電粒子照射手段が設置されている請求の範囲第 23 項記載の成膜装置。

35. 前記荷電粒子照射手段が電子ビーム照射手段又はプロトン照射手段からなる請求の範囲第 34 項記載の成膜装置。

36. 所定の電極間に電圧を印加して成膜室内をクリーニングするためのプラズマ放電形成手段が設けられている請求の範囲第 23 項記載の成膜装置。

37. 前記成膜が減圧又は常圧下で行なわれる請求の範囲第 23 項記載の成膜装置。

38. 前記触媒体が 800～2000℃の範囲であってその融点未満の温度に加熱され、この加熱された触媒体により前記反応ガスの少なくとも一部を触媒反応又は熱分解反応させて生成した反応種を原料種として、室温～550℃に加熱した基板上に熱 CVD 法によ

って薄膜が堆積される請求の範囲第23項記載の成膜装置。

39. 前記触媒体がそれ自体の抵抗加熱によって加熱される請求の範囲第38項記載の成膜装置。

40. 原料ガスとして、下記の(a)～(p)のいずれかが使用される請求の範囲第23項記載の成膜装置。

(a) 水素化ケイ素又はその誘導体

(b) 水素化ケイ素又はその誘導体と、水素、酸素、窒素、ゲルマニウム、炭素、スズ又は鉛を含有するガスとの混合物

(c) 水素化ケイ素又はその誘導体と、周期表第3族又は第5族元素からなる不純物を含有するガスとの混合物

(d) 水素化ケイ素又はその誘導体と、水素、酸素、窒素、ゲルマニウム、炭素、スズ又は鉛を含有するガスと、周期表第3族又は第5族元素からなる不純物を含有するガスとの混合物

(e) アルミニウム化合物ガス

(f) アルミニウム化合物ガスと、水素又は酸素を含有するガスとの混合物

(g) インジウム化合物ガス

(h) インジウム化合物ガスと、酸素を含有するガスとの混合物

(i) 高融点金属のフッ化物ガス、塩化物ガス又は有機化合物ガス

(j) 高融点金属のフッ化物ガス、塩化物ガス又は有機化合物ガスと、水素化ケイ素又はその誘導体との混合物

(k) チタンの塩化物と、窒素及び／又は酸素を含有するガスとの混合物

(l) 銅化合物ガス

(m) アルミニウム化合物ガスと、水素又は水素化合物ガスと、水素化ケイ素又はその誘導体及び／又は銅化合物ガスとの混合物

(n) 炭化水素又はその誘導体

(o) 炭化水素又はその誘導体と水素ガスとの混合物

(p) 有機金属錯体、アルコキサイド

41. 多結晶シリコン、単結晶シリコン、アモルファスシリコン、微結晶シリコン、化合物半導体（ガリウムヒ素、ガリウムリン、ガリウムナイトライド、ガリウムインジウムリン等）、炭化ケイ素、シリコンゲルマニウム等の半導体薄膜、ダイヤモンド薄膜、n型又はp型キャリア不純物含有ダイヤモンド薄膜、ダイヤモンドライクカーボン薄膜、酸化シリコン、不純物含有の酸化シリコン、窒化シリコン、酸窒化シリコン、酸化タンタル、酸化アルミニウム、酸化チタン等の絶縁性薄膜、酸化インジウム、酸化インジウムスズ、酸化パラジウム等の酸化性薄膜、タングステン、モリブデン、タンタル、チタン、ジルコニウム等の高融点金属、導電性窒化金属、銅、アルミニウム、アルミニウムシリコン合金、アルミニウムシリコン銅合金、アルミニウム銅合金等の金属薄膜、BST等の高誘電率薄膜、PZT、LPZT、SBT、BIT等の強誘電体薄膜からなる薄膜、及びチューブ状炭素多面体が気相成長される請求の範囲第40項記載の成膜装置。

42. タングステン、トリア含有タングステン、チタン、モリブデン、白金、パラジウム、バナジウム、シリコン、アルミナ、金属を付着したセラミックス、及び炭化ケイ素からなる群より選ばれた少なくとも1種の材料によって前記触媒体が形成されている請求の範囲第23項記載の成膜装置。

43. 原料ガスを供給する前に前記触媒体を水素系ガス雰囲気中で加熱処理するように構成された請求の範囲第23項記載の成膜装置。

44. シリコン半導体装置、シリコン半導体集積回路装置、シリコン-ゲルマニウム半導体装置、シリコン-ゲルマニウム半導体集積回路装置、化合物半導体装置、化合物半導体集積回路装置、高誘電性メモリー半導体装置、強誘電性メモリー半導体装置、炭化ケイ素半導体装置、炭化ケイ素半導体集積回路装置、液晶表示装置、エレクトロルミネセンス表示装置、プラズマディスプレイパネル（PDP）装置、フィールドエミッションディスプレイ（FED）装置、発光ポリマー表示装置、発光ダイオード表示装置、CCDエリア／リニアセンサ装置、MOSセンサ装置又は太陽電池装置用の薄膜を形成ために用いられる請求の範囲第23項記載の成膜装置。

45. 前記電極と前記サセプタとの間に流れる電流を測定する手段を有する請求の範囲第30項記載の成膜装置。



1/20

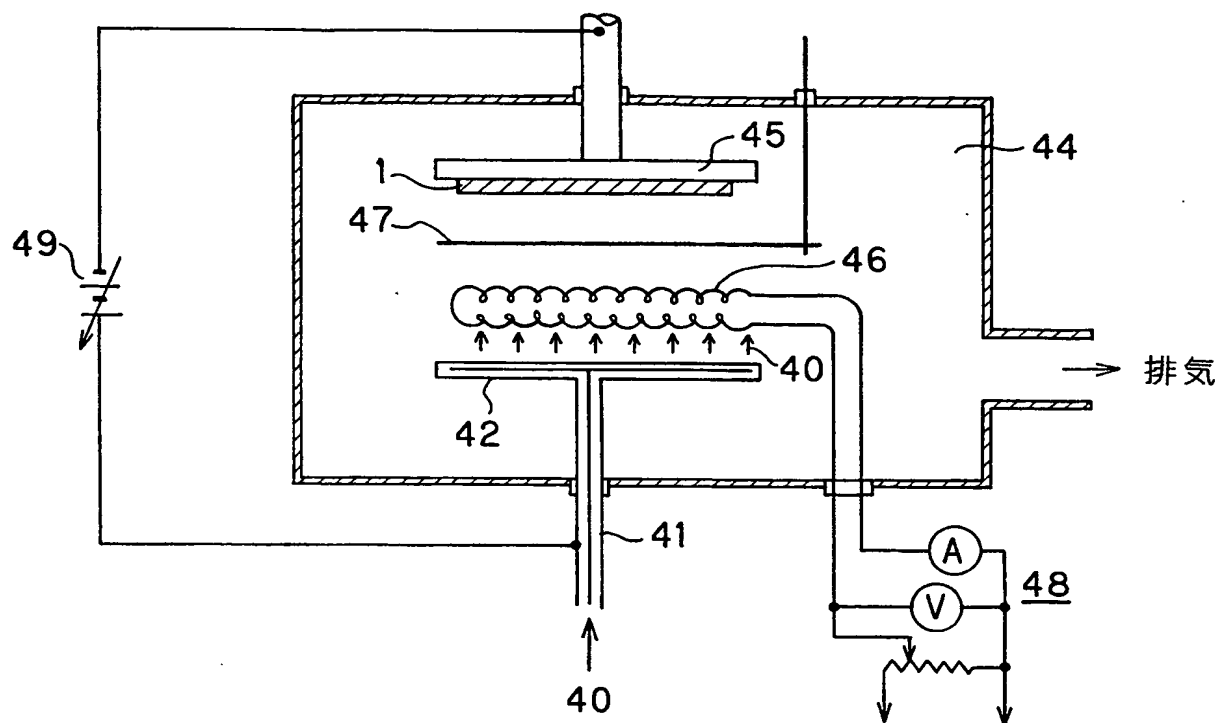


图 1

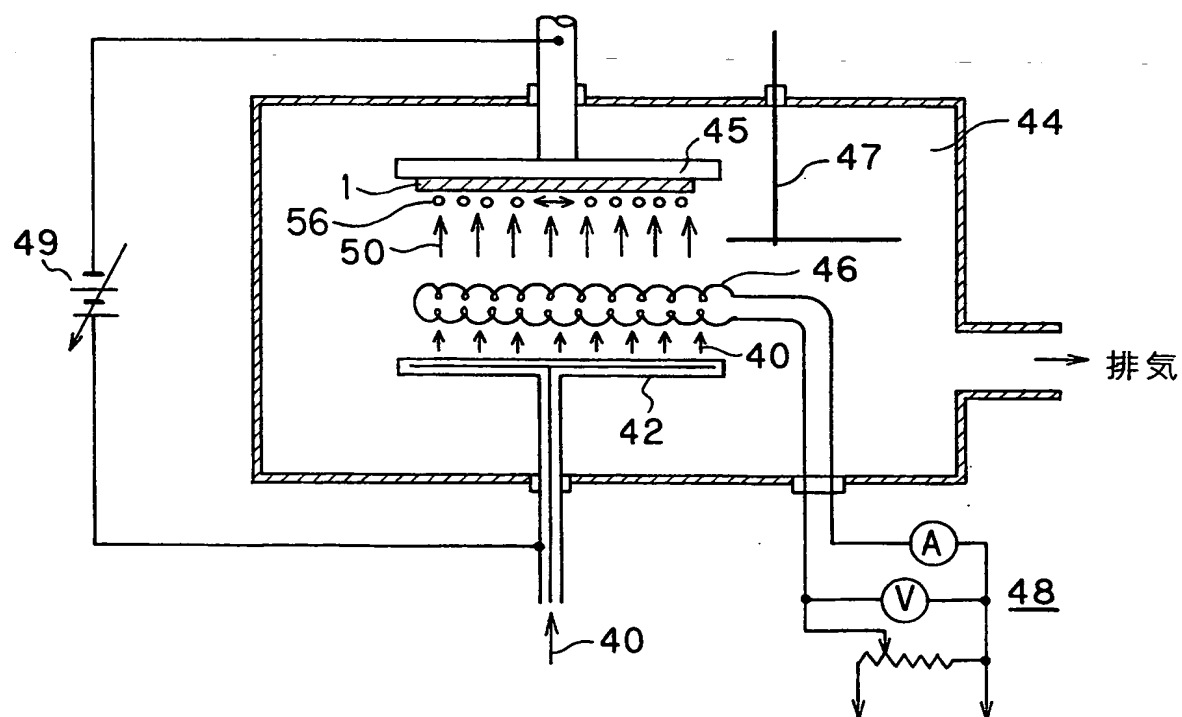


图 2

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

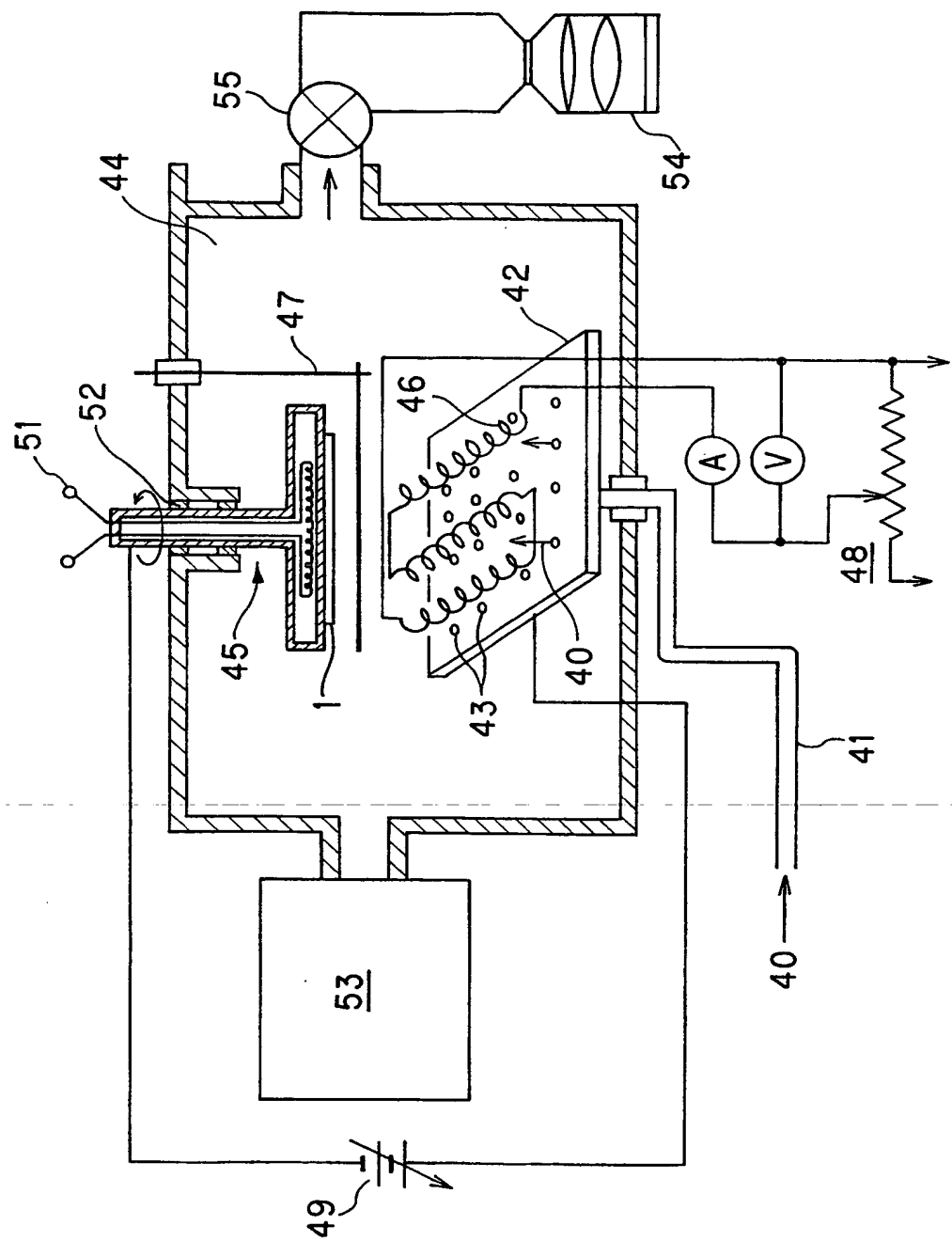


図 3

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

3/20

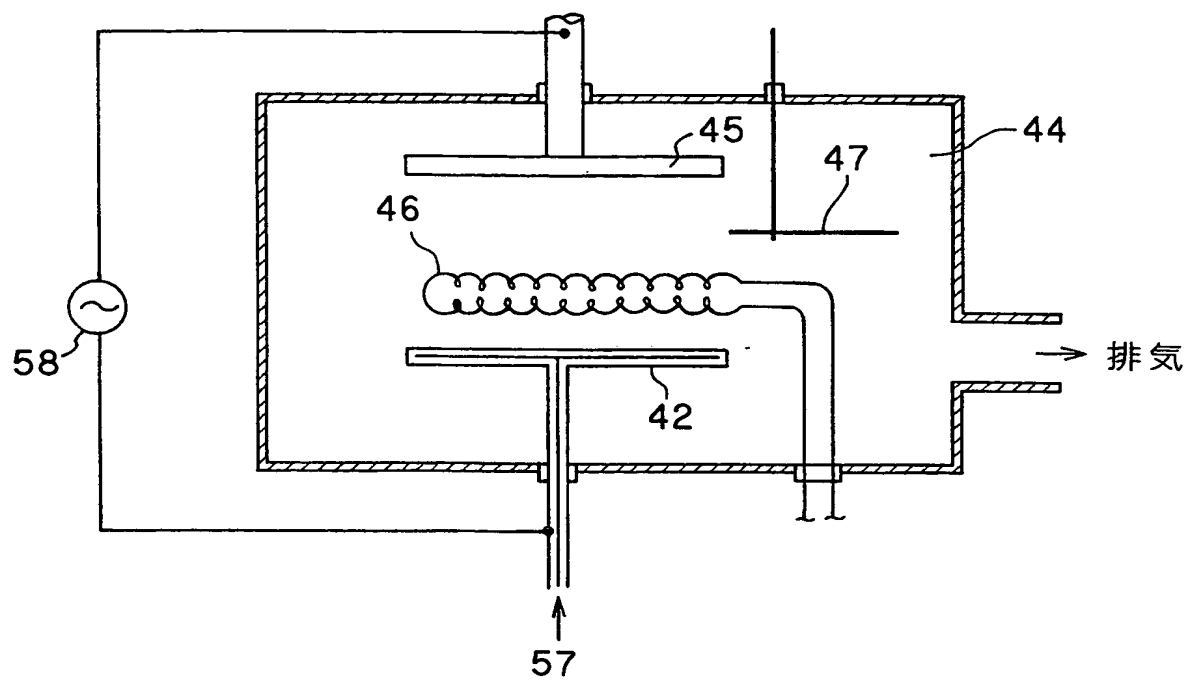


図 4

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

4/20

図 5 A

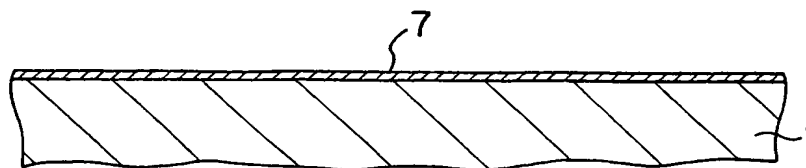


図 5 B

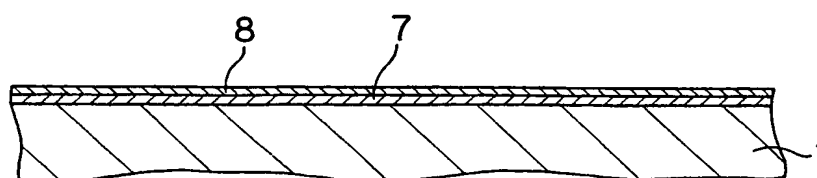


図 5 C

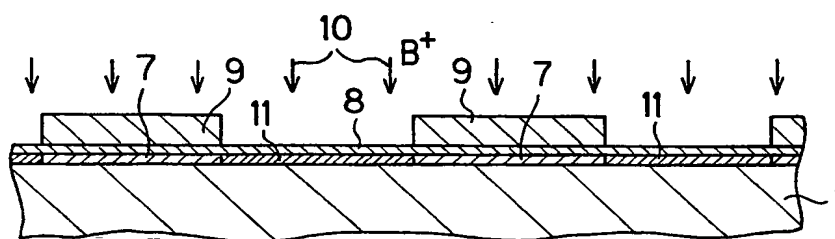
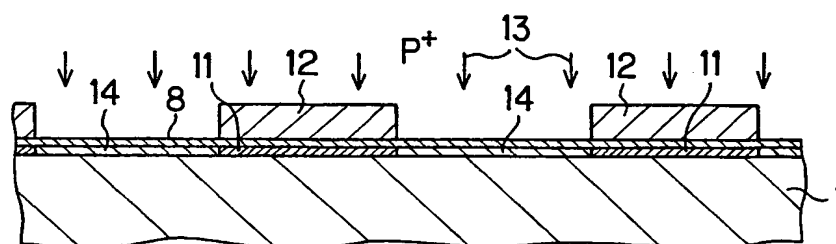


図 5 D



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



5/20

図 5 E

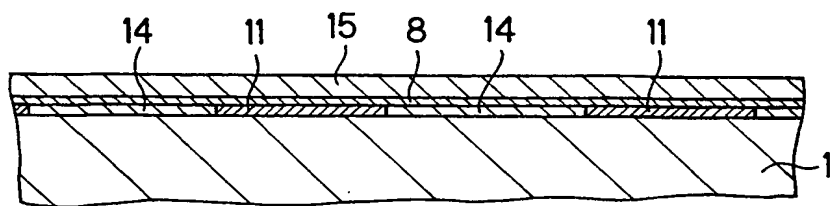


図 5 F

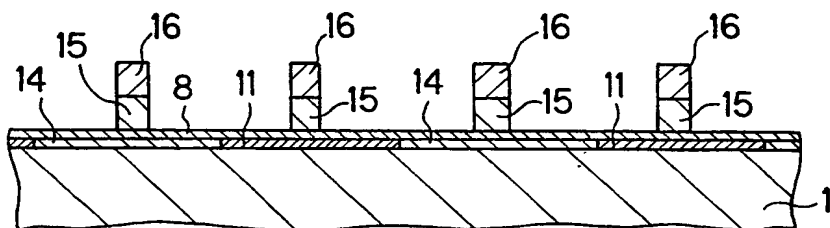


図 5 G

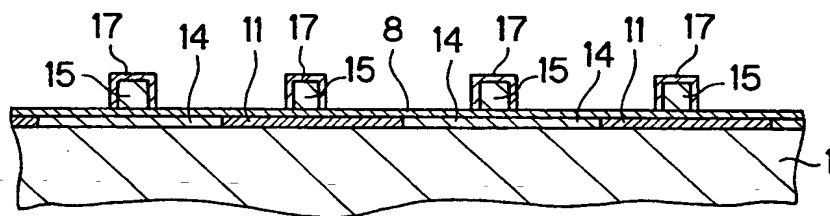
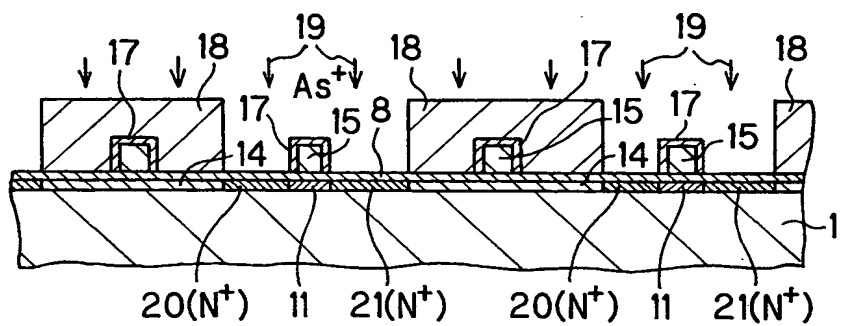


図 5 H



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

図 5 I

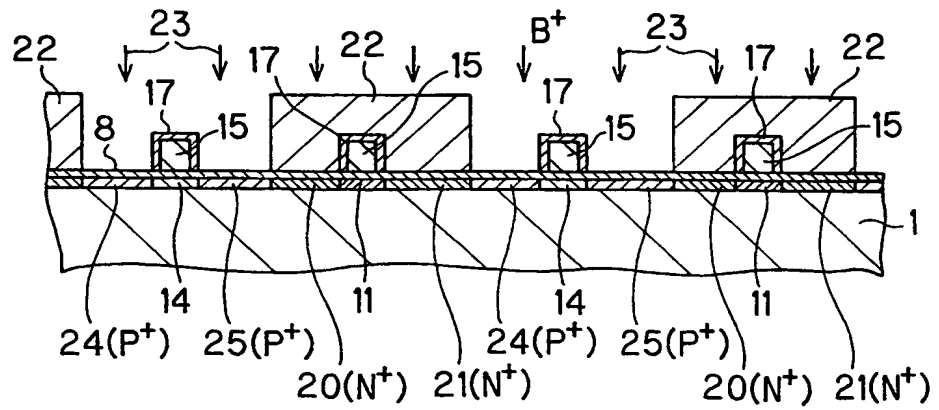


図 5 J

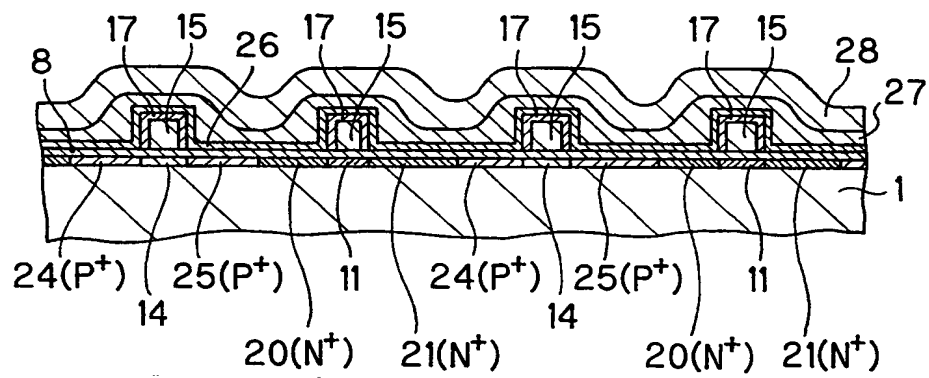
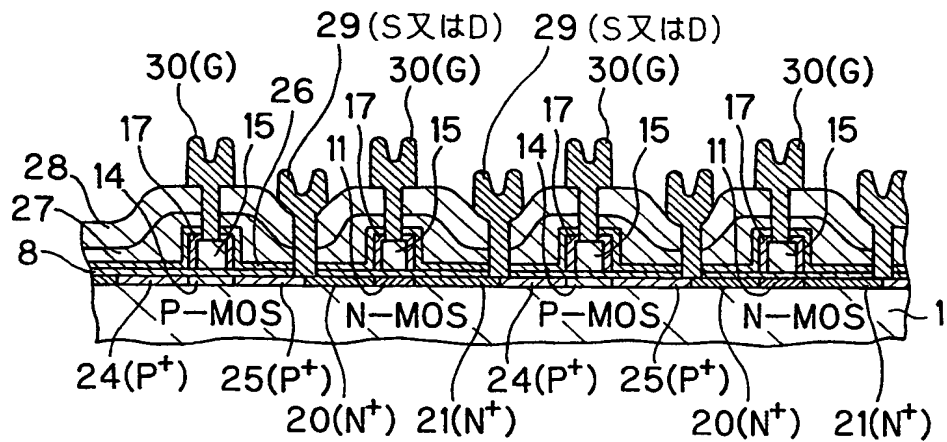
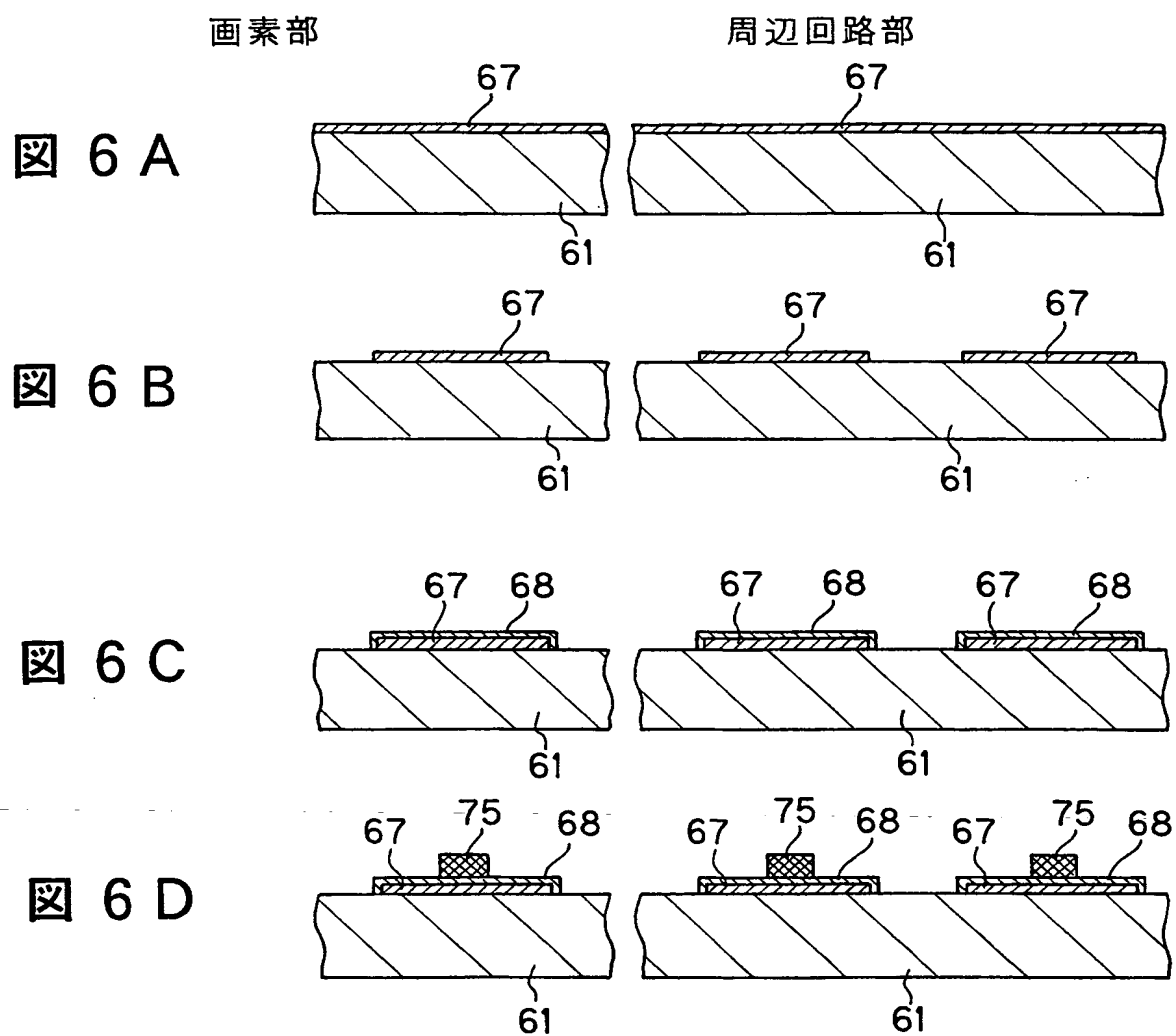


図 5 K



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

7/20



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

8/20

図 6 E

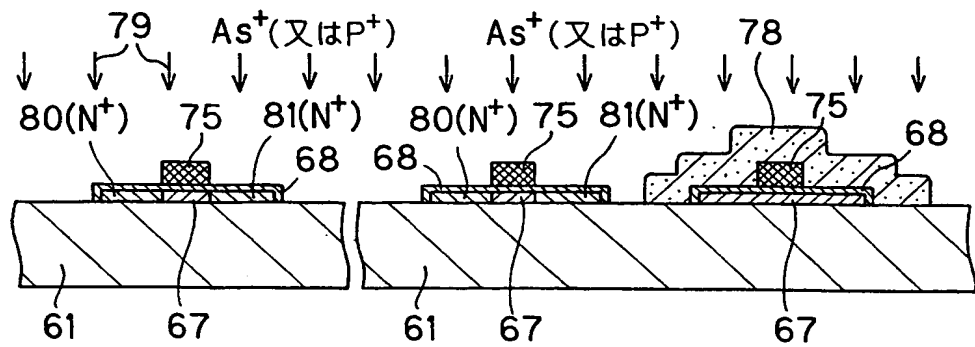


図 6 F

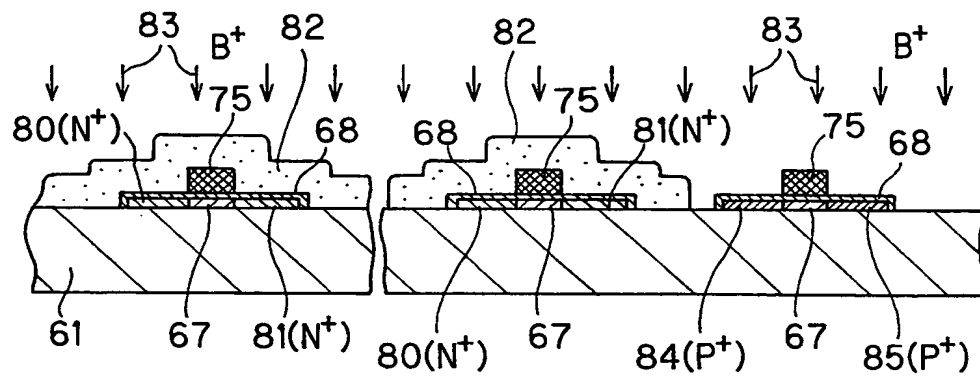
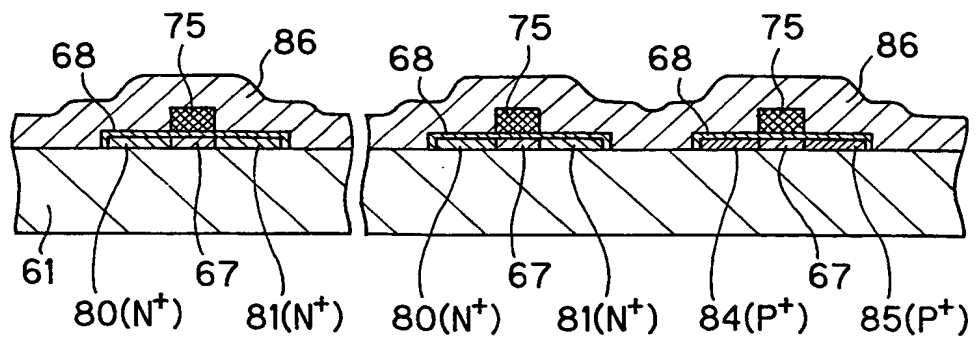


図 6 G



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



9/20

図 6 H

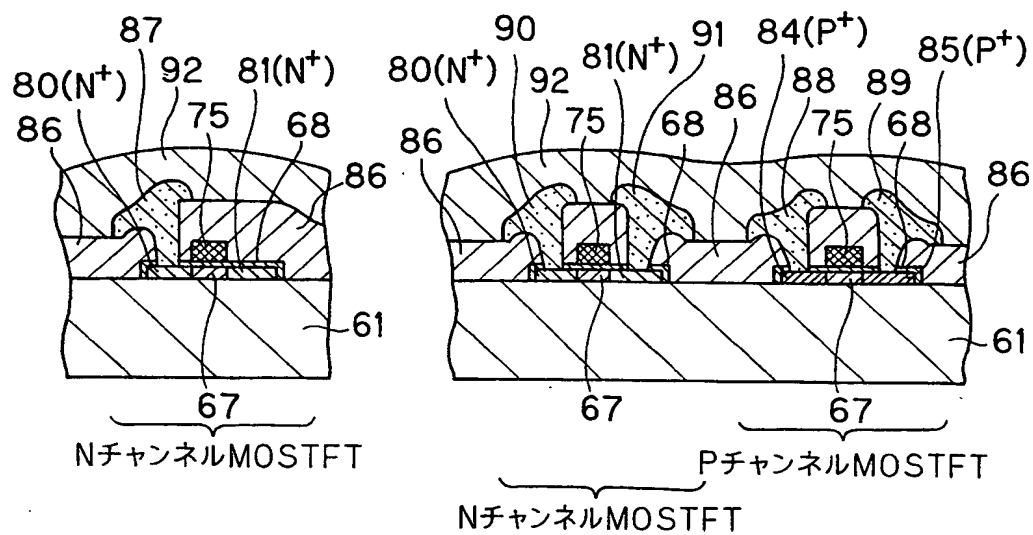
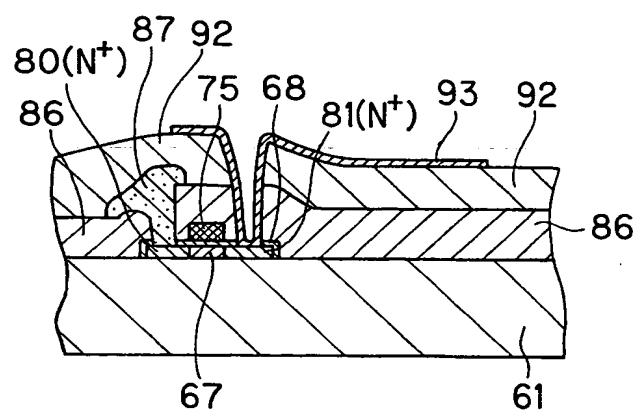


図 6 I



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

10 / 20

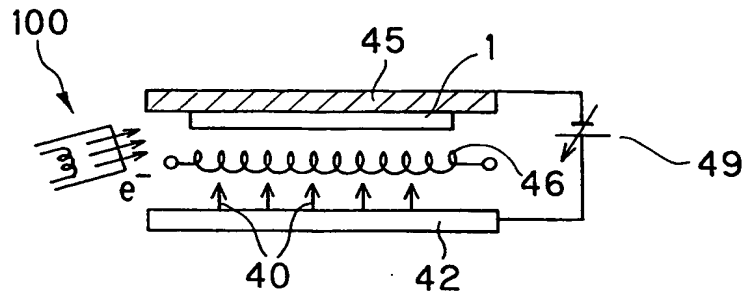


図 7

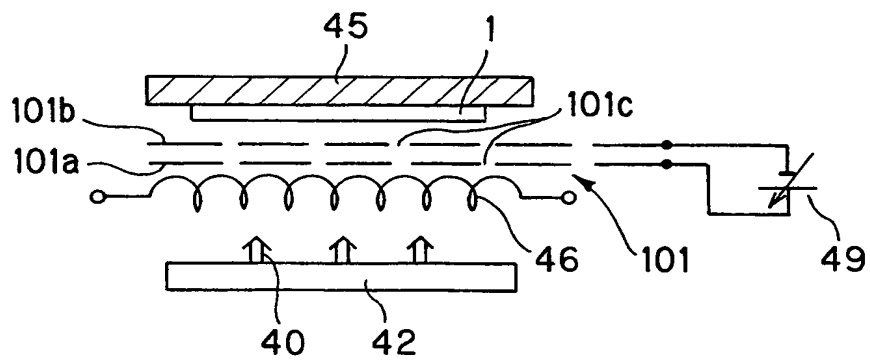


図 8

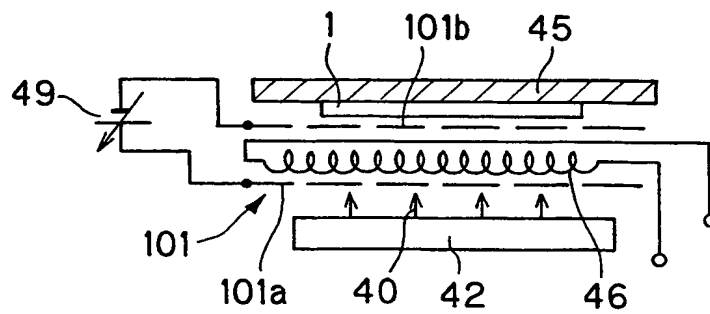


図 9

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

11 / 20

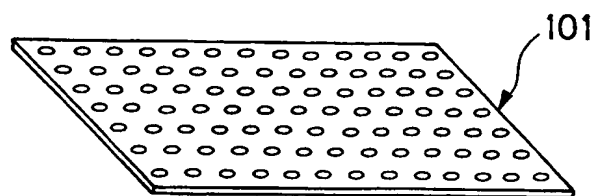


図 10

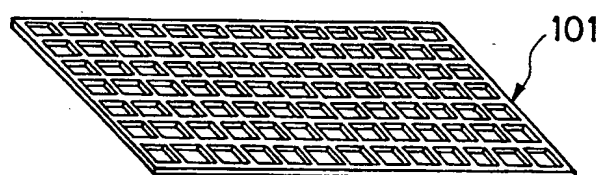


図 11

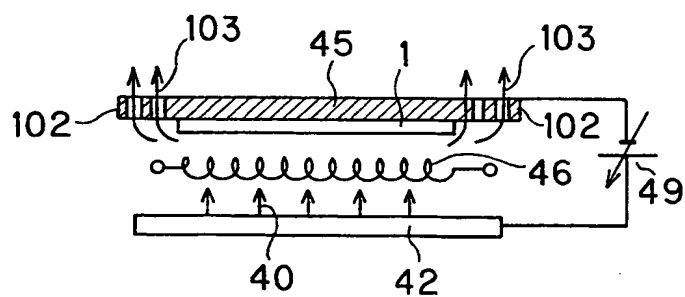
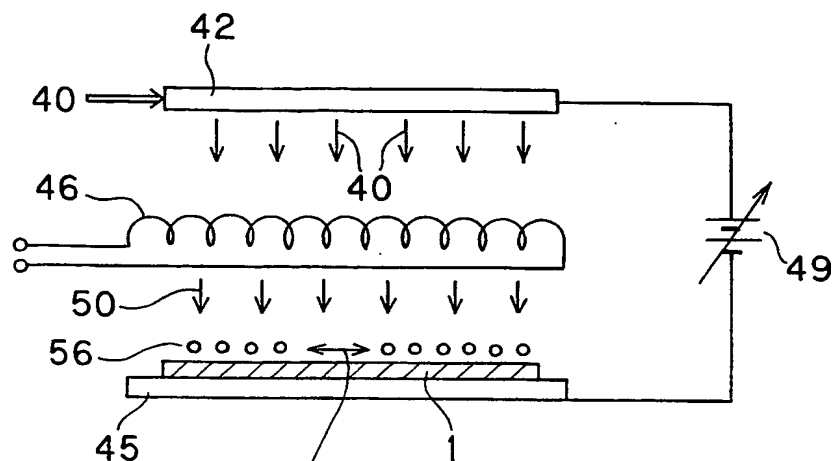


図 12

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

12/20



触媒体の触媒作用とその熱エネルギー+加速電圧による  
運動エネルギーでの泳動

図 13

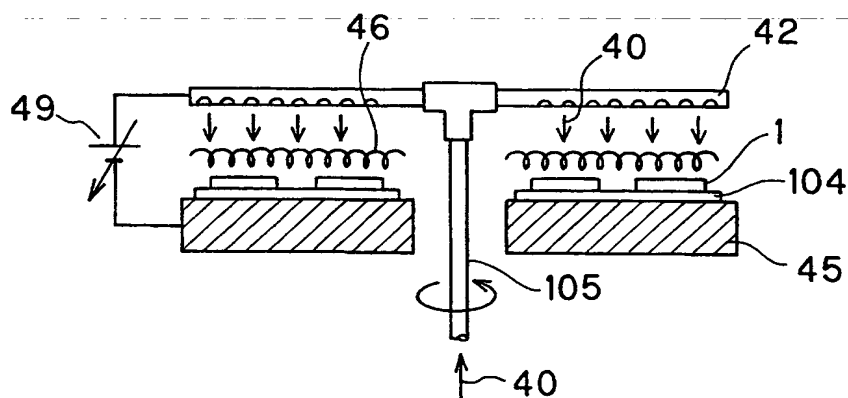


図 14

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**





**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

14/20

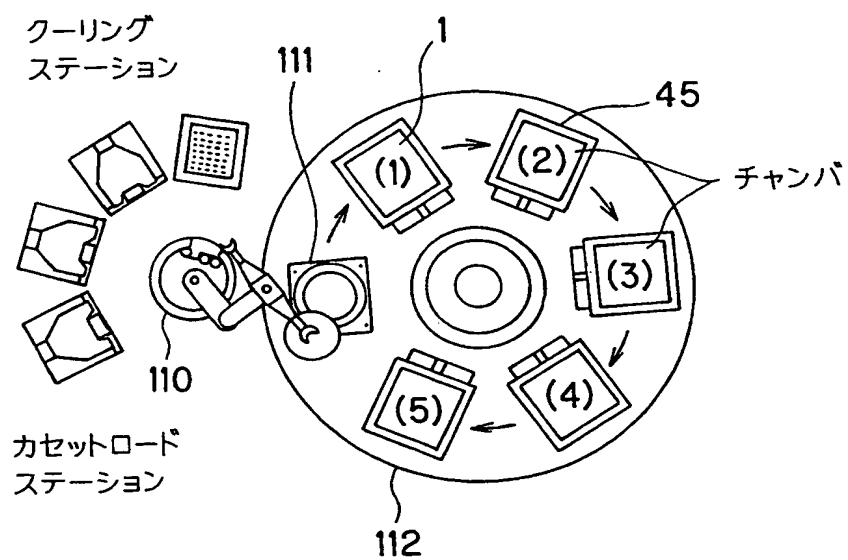
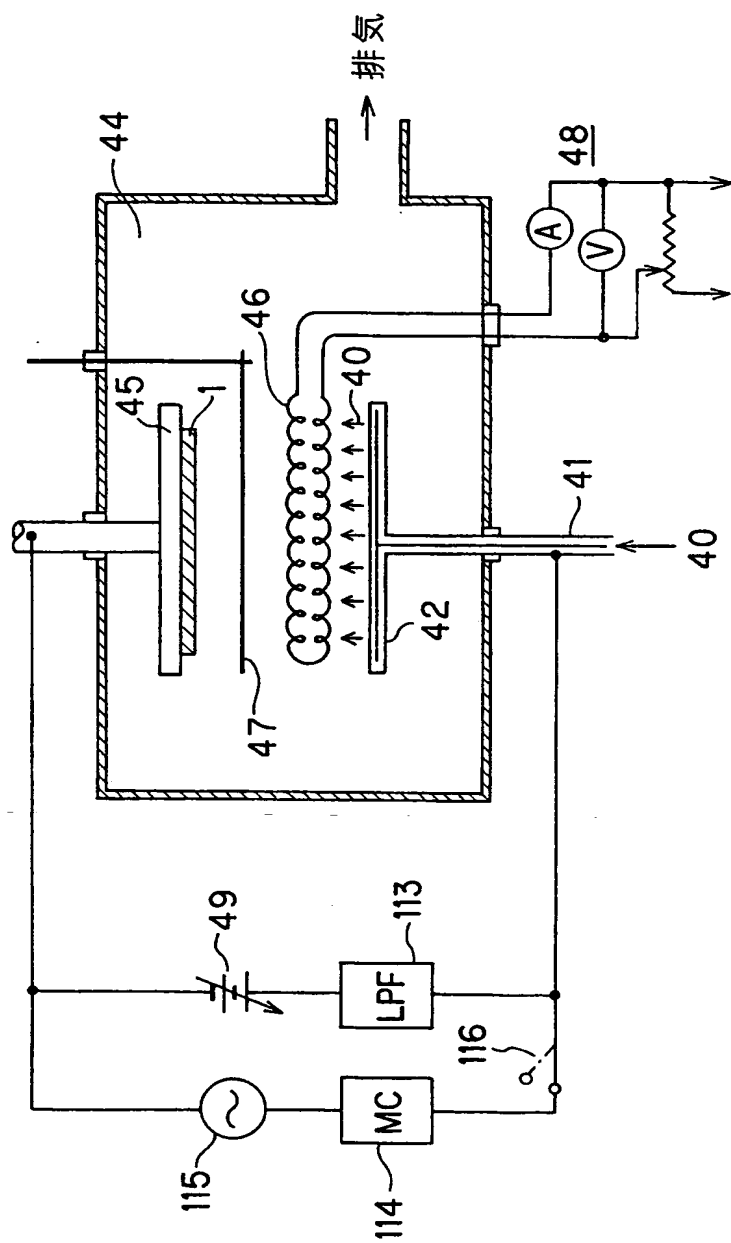


図 17

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



81 ㄨ

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

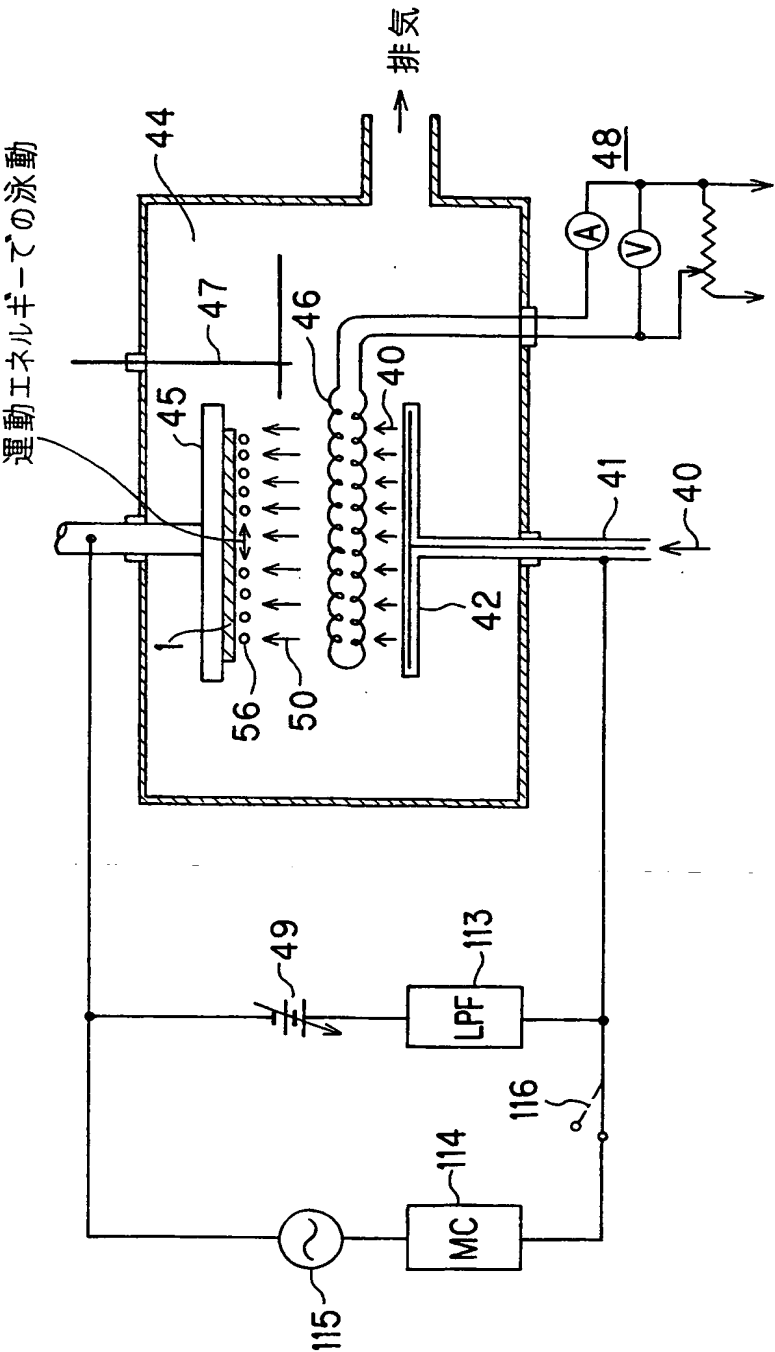


図19

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



17/20

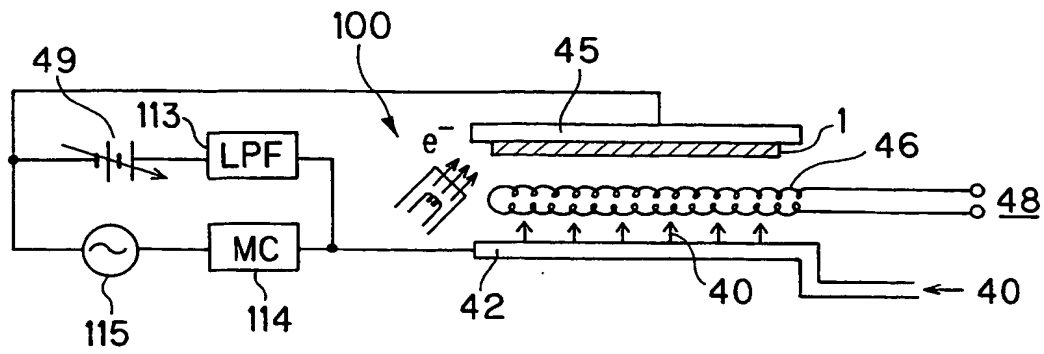


図 20

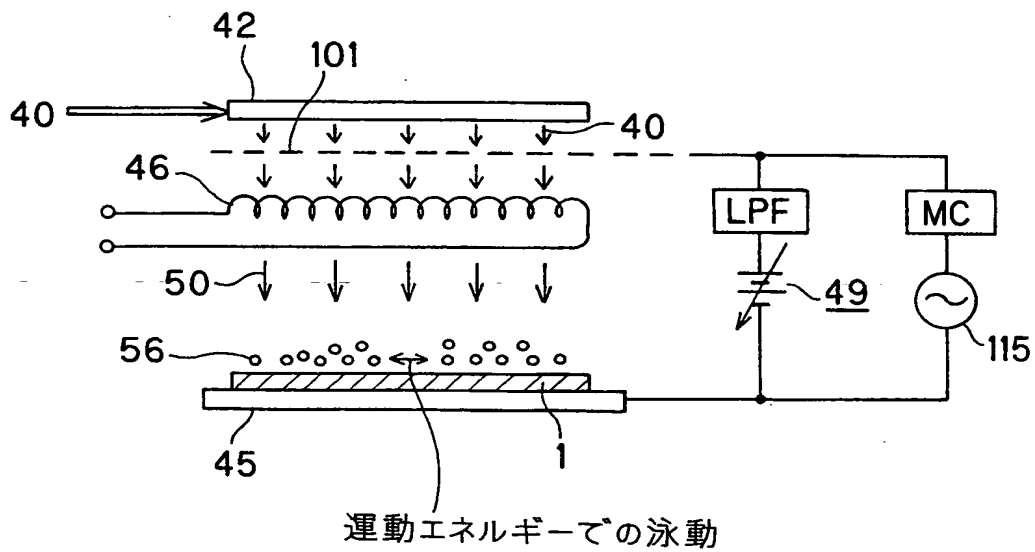


図 21

**THIS PAGE BLANK (USPTO,**

18/20

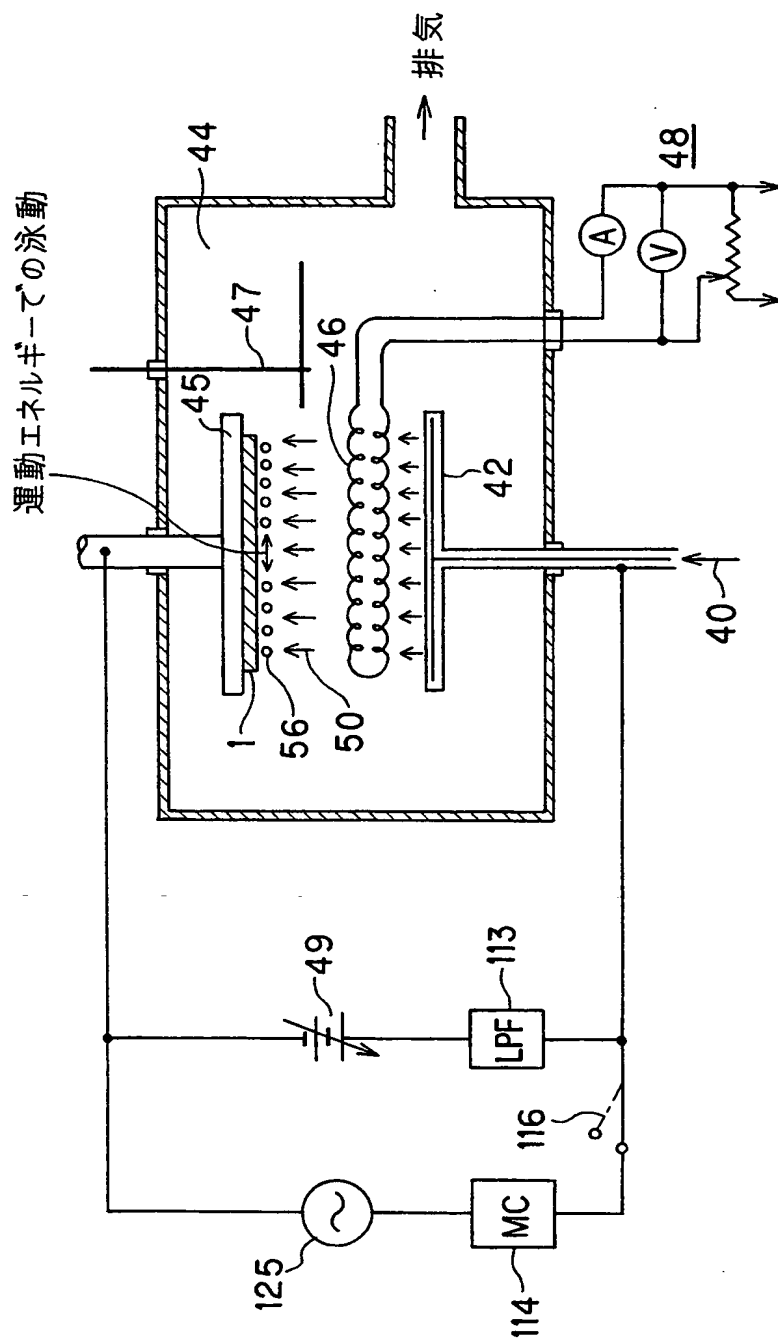


図 22

**THIS PAGE BLANK (US:)**

19 / 20

## 原料ガスと生成膜の組み合わせ

生成膜	原料ガス
①Si 又は 多結晶Si	SiH <sub>4</sub> , SiHCl <sub>3</sub> , SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , SiCl <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 。
②SiO <sub>2</sub>	SiH <sub>4</sub> , SiHCl <sub>2</sub> , SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , SiCl <sub>4</sub> , SiBr <sub>4</sub> , SiI <sub>4</sub> , SiF <sub>4</sub> , Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> , Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> , (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> , 及びO <sub>2</sub> , NO, N <sub>2</sub> O, NO <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O。
③BPSG, BSG, PSG 又はAsSG	②の原料ガスに下記のガスを混入。 PH <sub>3</sub> , B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , AsH <sub>3</sub> , PO(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , B(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , B(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> 。
④SiN <sub>x</sub>	SiH <sub>4</sub> , SiH <sub>6</sub> , SiHCl <sub>3</sub> , SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , SiH <sub>3</sub> Cl, SiCl <sub>4</sub> , SiBr <sub>4</sub> などにNH <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> を混入。 キャリアガスとしては、Ar, He等。
⑤SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	②, ④の原料ガスと同じ。
⑥Al	AlCl <sub>3</sub> , Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (TMA), Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (TEA), Al(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> . 還元ガスとしてH <sub>2</sub> 。
⑦Al <sub>2</sub> O <sub>3-x</sub>	⑥の原料ガスに、CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> Oを加える。
⑧In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	In(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (TMI), In(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (TEI), 及びO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> 。
⑨高融点金属	フッ化物 (MoF <sub>6</sub> , WF <sub>6</sub> ), 塩化物 (MoCl <sub>5</sub> , WCl <sub>6</sub> , TaCl <sub>5</sub> , TiCl <sub>4</sub> , ZrCl <sub>4</sub> ), 有機化合物 (Ta(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>5</sub> , (PtCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> , W(CO) <sub>6</sub> , Mo(CO) <sub>6</sub> 。
⑩シリサイド	⑨の原料ガスに、SiH <sub>4</sub> , Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 等のシラン系ガスを混入。
⑪TiN	TiCl <sub>4</sub> +N <sub>2</sub> (+NH <sub>3</sub> )。
⑫TiON	TiCl <sub>4</sub> +N <sub>2</sub> (+NH <sub>3</sub> )に、O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> Oを加える。
⑬Cu	ヘキサフルオロアセチルアセトネイト銅 (Cu(HFA) <sub>2</sub> ) 及びC(HFA) <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O キレート化合物の材料としては他に、 Cu(DPM) <sub>2</sub> , Cu(AcAc) <sub>2</sub> , Cu(FOD) <sub>2</sub> , Cu(PPM) <sub>2</sub> , Cu(HFA)TMVS。
⑭Al-Si 又は Al-Si-Cu	⑥の原料ガスに、①又は⑬の原料ガスを加える。

\* 上記において、H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>+Ar, H<sub>2</sub>+Ne, H<sub>2</sub>+He, H<sub>2</sub>+Kr等の、  
H<sub>2</sub>ガスをベースとした水素系キャリアガスに各原料ガスを添加。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

20/20

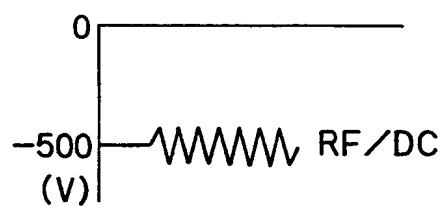
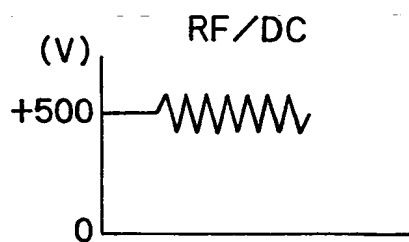
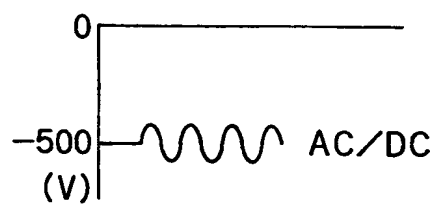
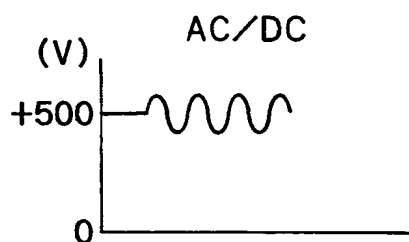
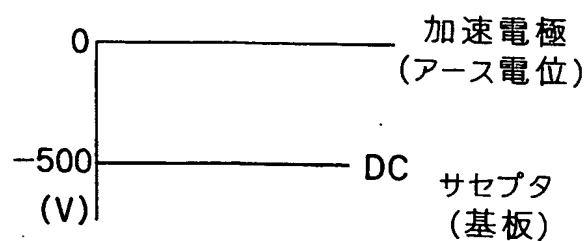
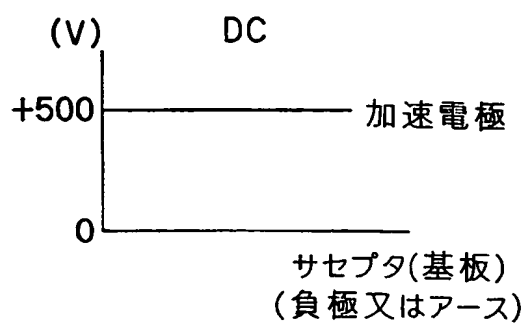


図 24 A

図 24 B

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00328

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> H01L21/205, C23C16/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl.<sup>7</sup> H01L21/205, C23C16/44, C30B25/00-25/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 6-25856, A (TONEN CORPORATION), 01 February, 1994 (01.02.94), Full text; Fig. 1 (Family: none)	1-7, 10-11, 14-20, 22-29, 32 -33, 36-42, 44 8-9, 12-13, 21, 30-31, 34-35, 43, 45
A	Full text: Fig. 1 (Family: none)	
A	JP, 10-72286, A (Mitsubishi Electric Corporation), 17 March, 1998 (17.03.98), Full text; Figs. 1 to 32 (Family: none)	1-45
A	JP, 10-72284, A (Tokai University), 17 March, 1998 (17.03.98), Full text; all drawings (Family: none)	45
A	JP, 61-247018, A (Canon Inc.), 04 November, 1986 (04.11.86), Full text; Fig. 4 (Family: none)	1-45

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
18 April, 2000 (18.04.00)

Date of mailing of the international search report  
25 April, 2000 (25.04.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00328

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 63-40314, A (Hiroshima Univ.), 20 February, 1988 (20.02.88), Full text; Fig. 1	1-45

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L21/205、C23C16/44

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L21/205、C23C16/44、C30B25/00-25/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 6-25856, A (東燃株式会社) 01. 2月. 1994 (01. 02. 94) 全文、図1 (ファミリーなし)	1-7, 10-11, 14-20, 22-29, 32-33, 36-42, 44
A	全文、図1 (ファミリーなし)	8-9, 12-13, 21, 30-31, 34-35, 43, 45

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 04. 00

国際調査報告の発送日

25.04.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

池淵 立

4 R

2929

電話番号 03-3581-1101 内線 3470



## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 10-72286, A (三菱電機株式会社) 17. 3月. 1998 (17. 03. 98) 全文、図1-図32 (ファミリーなし)	1-45
A	J P, 10-72284, A (学校法人東海大学) 17. 3月. 1998 (17. 03. 98) 全文、全図 (ファミリーなし)	45
A	J P, 61-247018, A (キャノン株式会社) 04. 11月. 1986 (04. 11. 86) 全文、第4図 (ファミリーなし)	1-45
A	J P, 63-40314, A (広島大学長) 20. 2月. 1988 (20. 02. 88) 全文、第1図	1-45